

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра физической и коллоидной химии

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Программа, методические указания и контрольные задания по курсу «Общая, неорганическая и физическая химия» для студентов заочной формы обучения специальностей 1-36 07 03 «Машины и аппараты химических производств и предприятий строительных материалов», 1-53 01 01 «Автоматизация технологических процессов и производств»

Минск 2010

УДК 544(073)
ББК 24.5я73
Ф50

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Составители:

А. И. Клындюк, Е. А. Чижова, Г. С. Петров

Рецензент

кандидат химических наук,
доцент кафедры общей и неорганической химии *В. А. Ашуйко*

Физическая химия : программа, методические указания и Ф50 контрольные задания по курсу «Общая, неорганическая и физическая химия» для студентов заочной формы обучения специальностей 1-36 07 03 «Машины и аппараты химических производств и предприятий строительных материалов», 1-53 01 01 «Автоматизация технологических процессов и производств» / сост. А. И. Клындюк, Е. А. Чижова, Г. С. Петров. – Минск : БГТУ, 2010. – 66 с.

ISBN 978-985-434-952-7.

Изложены основы химической термодинамики и химического равновесия, фазового равновесия и химической кинетики. Приведены примеры решения задач по рассмотренным темам с подробными комментариями. Издание включает в себя три многовариантные задачи для самостоятельного выполнения студентами и контроля их знаний в течение семестра, а также программу по изучаемым разделам курса и справочные данные, необходимые для выполнения контрольной работы.

УДК 544(073)
ББК 24.5я73

ISBN 978-985-434-952-7

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2010

ПРЕДИСЛОВИЕ

Общая, неорганическая и физическая химия занимает важное место при подготовке инженеров по инженерно-техническим (нехимическим) специальностям, являясь базовым предметом для освоения общетехнических и специальных дисциплин. При изучении раздела «Физическая химия» этого курса студенты должны научиться проводить физико-химические расчеты, связанные с направленностью химических процессов и равновесием в различных системах, использовать диаграммы состояния различных систем, определять кинетические параметры химических реакций и т. д. Знания в области физической химии инженеров-механиков, а также специалистов в области автоматизации производственных процессов приобретают особое значение при использовании новых материалов, повышении надежности современной техники, уменьшении энергозатрат.

При изучении раздела «Физическая химия» дисциплины «Общая, неорганическая и физическая химия» студенты нехимических специальностей заочного факультета Белорусского государственного технологического университета выполняют одну контрольную работу, включающую в себя задания по следующим подразделам: «Химическое равновесие», «Фазовое равновесие», «Химическая кинетика».

Главной задачей данного издания является облегчение усвоения основ физической химии студентами заочной формы обучения, получающими инженерное образование по специальностям «Машины и аппараты химических производств и предприятий строительных материалов» и «Автоматизация технологических процессов и производств». В методических указаниях приведен теоретический материал, необходимый для выполнения контрольной работы, и разобраны типовые примеры, показывающие возможности применения законов физической химии при решении практических задач. При необходимости углубленного рассмотрения вопросов, связанных с выполнением контрольной работы, можно воспользоваться пособиями [1–4], а также методическими указаниями [6–8], подготовленными преподавателями кафедры физической и коллоидной химии Белорусского государственного технологического университета.

Контрольная работа представляет собой набор многовариантных задач. Нужный вариант выбирается для каждой задачи отдельно по числу, состоящему из двух последних цифр зачетной книжки. Если это число меньше или равно числу вариантов данной задачи, то оно

сразу указывает нужный вариант. Например, две последние цифры шифра 15, а задача состоит из 25 вариантов. В этом случае необходимо решать 15-й вариант задачи. Если число, состоящее из двух последних цифр шифра, больше числа вариантов в задаче, то следует решать тот вариант, который равен остатку от деления этого числа на число вариантов. Например, если две последние цифры шифра 58, а число вариантов в задаче – 27, то следует решать 4-й вариант задачи ($58 - (27 \cdot 2) = 4$). В случае, когда число, состоящее из двух последних цифр шифра, делится на число вариантов нацело, студент должен решать последний вариант задачи. Допустим, число, найденное по шифру, – 56, а число вариантов в задаче – 28. В этом случае следует выполнять 28-й вариант задачи. Если две последние цифры шифра нули (00), то на число вариантов в задаче следует делить число 100. Так, при числе вариантов 33 студент с таким шифром зачетной книжки должен выполнять 1-й вариант задачи ($100 - (33 \cdot 3) = 1$).

Каждую задачу необходимо решать в последовательности, соответствующей перечисленным в условии задачи вопросам и заданиям. Перед решением необходимо приводить условие задачи. Принимаются только рукописные варианты контрольных работ, а не выполненные на компьютере с последующей распечаткой на принтере. Диаграмма состояния в задаче № 2 должна быть вычерчена карандашом на миллиметровой бумаге. Оси на диаграмме должны быть подписаны (с обязательным указанием размерностей величин, откладываемых по осям абсцисс и ординат). В решении следует приводить все промежуточные расчеты, позволяющие проследить ход решения задач. Если в задании необходимо дать анализ какому-нибудь явлению, то ответ следует привести в развернутой форме, позволяющей проследить логику рассуждений выполнявшего контрольную работу студента.

Все необходимые для вычислений справочные величины берутся либо из условия задачи, либо из приложения к данному изданию, либо из справочника [5] и приводятся при решении задачи. Основные учебники, учебные пособия и справочник приведены в списке литературы в конце методических указаний. В конце контрольной работы необходимо указать полный список литературы, использованной студентом при выполнении контрольной работы.

ПРОГРАММА РАЗДЕЛА «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ» ДИСЦИПЛИНЫ «ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»¹

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химическое равновесие. Кинетическая и термодинамическая характеристики состояния равновесия системы. Закон действующих масс. Константа равновесия. Способы выражения константы равновесия в гомогенных и гетерогенных системах. Расчет константы равновесия химической реакции с использованием таблиц стандартных величин термодинамических функций.

Вычисление состава равновесной смеси, равновесного выхода продуктов реакции и равновесной степени превращения исходных веществ. Влияние различных факторов (концентрации (парциальные давления) реагентов, температура, давление, введение в систему газообразных инертных примесей) на положение равновесия химической реакции. Принцип Ле Шателье. Особенности химического равновесия в растворах и гетерогенных системах.

Уравнение изотермы химической реакции. Химическое сродство. Стандартное химическое сродство и реакционная способность. Уравнение изотермы для гетерогенной химической реакции. Термодинамические условия равновесия и направления самопроизвольного протекания химической реакции (при произвольных начальных условиях, при стандартных условиях). Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

Понятия «фаза», «компонент», «степень свободы». Условия термодинамического равновесия в гетерогенных системах. Правило фаз Гиббса, его применение для анализа равновесий в одно- и многокомпонентных системах.

Однокомпонентные системы. Связь между равновесным давлением, изменением объема, температурой и теплотой фазового перехода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Диаграммы состояния однокомпонентных систем. Моно- и энантиотропные фазовые переходы.

¹ Приводится программа по тем подразделам дисциплины, по которым выполняется контрольная работа.

Термодинамика растворов и фазовые равновесия. Определение понятия «раствор». Классификация растворов, способы выражения их состава. Идеальные растворы. Закон Рауля. Реальные растворы. Закон Генри.

Двухкомпонентные системы. Фазовые равновесия в системах «насыщенный пар – раствор летучих жидкостей». Диаграммы состояния «давление – состав» и «температура – состав», их взаимосвязь. Законы Коновалова. Правило рычага. Азеотропные смеси. Давление пара над смесью взаимно нерастворимых и ограниченно смешивающихся жидкостей.

Физико-химические основы перегонки растворов. Простая перегонка. Фракционная перегонка. Перегонка двухкомпонентных систем, в которых образуются азеотропные смеси.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика гомогенных реакций в газовой фазе и в растворах. Термодинамические и кинетические критерии протекания химической реакции. Понятие о скорости химической реакции, механизме реакции. Методы экспериментального изучения кинетики химических реакций.

Элементарные реакции. Основной постулат формальной химической кинетики (зависимость скорости реакции от концентраций реагентов). Константа скорости. Порядок и молекулярность реакции, кинетическая классификация необратимых гомогенных химических реакций. Кинетически необратимые реакции первого, второго, третьего, дробного, n -го и нулевого порядков. Кинетические уравнения для этих реакций. Период полупревращения.

Зависимость скорости и константы скорости химической реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Экспериментальные методы определения энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса.

1. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

1.1. Понятие о химическом равновесии. Константа равновесия химической реакции, способы ее выражения

Реакции, которые могут протекать в двух противоположных направлениях, называются *обратимыми*. Состояние химической системы, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными, называется *состоянием химического равновесия*, а концентрации участников реакции в этом состоянии – равновесными концентрациями (парциальные давления – равновесными парциальными давлениями), которые с течением времени не изменяются.

Устойчивое равновесие обладает следующими признаками:

1) *неизменностью* равновесного состояния системы при сохранении внешних условий;

2) *подвижностью* равновесия, т. е. самопроизвольным восстановлением равновесия после прекращения внешнего воздействия, вызвавшего отклонение системы от положения равновесия;

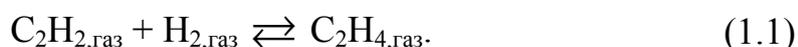
3) *динамическим характером* равновесия, т. е. установлением и сохранением его за счет равенства скоростей прямого и обратного процессов;

4) *возможностью подхода* к состоянию равновесия с двух противоположных сторон, т. е. вводя либо только исходные вещества, либо только продукты реакции;

5) *минимальным значением* энергии Гиббса G в изобарно-изотермическом процессе или экстремальным значением другой функции состояния при иных путях проведения процесса.

Для химических реакций из приведенных общих условий можно вывести конкретные условия равновесия, одним из которых является *закон действующих масс (закон действия масс)*.

Рассмотрим обратимую реакцию:



Для прямой реакции при постоянной температуре ($T = \text{const}$) скорость реакции равна

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} C_{\text{C}_2\text{H}_2} C_{\text{H}_2}, \quad (1.2)$$

где $k_{\text{пр}}$ – константа скорости прямой реакции; $C_{\text{C}_2\text{H}_2}$ и C_{H_2} – текущие концентрации C_2H_2 и H_2 соответственно.

Для обратной реакции скорость реакции составляет

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} C_{\text{C}_2\text{H}_4}, \quad (1.3)$$

где $k_{\text{обр}}$ – константа скорости обратной реакции; $C_{\text{C}_2\text{H}_4}$ – текущая концентрация C_2H_4 .

В состоянии равновесия $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$, откуда

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = K_C = \frac{C_{\text{C}_2\text{H}_4}^*}{C_{\text{C}_2\text{H}_2}^* C_{\text{H}_2}^*}, \quad (1.4)$$

где K_C – константа равновесия химической реакции, выраженная через равновесные концентрации реагентов, или *концентрационная константа равновесия*; $C_{\text{C}_2\text{H}_4}^*$, $C_{\text{C}_2\text{H}_2}^*$ и $C_{\text{H}_2}^*$ – равновесные² концентрации веществ – участников химической реакции.

Выражение (1.4) является математическим выражением закона действующих масс для рассмотренной реакции, который в общем случае формулируется следующим образом: *отношение произведения равновесных концентраций (равновесных парциальных давлений) продуктов реакций, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к аналогичному произведению для исходных реагентов при данной температуре есть величина постоянная для данной реакции.*

Для газофазных реакций при небольших давлениях (когда газы можно считать идеальными) константу равновесия можно выражать через парциальные давления участников реакции, например для приведенной выше реакции:

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4}^*}{p_{\text{C}_2\text{H}_2}^* p_{\text{H}_2}^{*2}}, \quad (1.5)$$

где $p_{\text{C}_2\text{H}_4}^*$, $p_{\text{C}_2\text{H}_2}^*$ и $p_{\text{H}_2}^*$ – равновесные парциальные давления веществ – участников химической реакции.

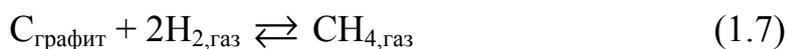
В общем виде уравнения (1.4), (1.5) имеют следующий вид:

$$K_C = \prod_{i=1}^n (C_i^*)^{v_i}, \quad K_p = \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}, \quad (1.6)$$

² Здесь и далее правым верхним индексом (*) будут обозначаться равновесные характеристики участников химической реакции: C_i^* – равновесная концентрация i -го реагента, p_i^* – его равновесное парциальное давление и т. д.

где C_i^* и p_i^* – соответственно равновесные концентрации и равновесные парциальные давления веществ – участников химической реакции; v_i – их стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции ($v_i > 0$ для продуктов реакции и $v_i < 0$ для исходных реагентов).

Если в обратимой реакции, протекающей при небольшом давлении, помимо газообразных веществ участвуют также чистые твердые или жидкие индивидуальные вещества постоянного состава, то в выражение для константы равновесия такой гетерогенной реакции входят парциальные давления (в случае K_p) или концентрации (в случае K_C) только газообразных веществ. Так, для гетерогенной реакции



$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_4}^*}{p_{\text{H}_2}^{*2}}, \quad K_C = \frac{C_{\text{CH}_4}^*}{C_{\text{H}_2}^{*2}}. \quad (1.8)$$

Константы равновесия K_p и K_C зависят *только* от природы участников реакции и от температуры и *не зависят* ни от концентраций, ни от парциальных давлений участников реакции, ни от общего давления в реакционной системе.

Константы равновесия K_p и K_C являются безразмерными величинами, однако их численное значение может зависеть от формы записи уравнения реакции, от того, через какой параметр выражена константа равновесия (p_i или C_i), а также единиц измерения этого параметра (парциальное давление может иметь размерность – Па, атм и т. д., концентрация – моль · л⁻¹, моль · м⁻³ и т. д.). Чтобы избежать недоразумений, следует указывать, какой форме записи уравнения реакции отвечает значение K_p (K_C), а также приводить так называемую формальную размерность константы равновесия химической реакции:

$$[K_C] = [C]^{\Delta v}, \text{ например } [K_C] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]^{\Delta v},$$

$$[K_p] = [p]^{\Delta v}, \text{ например } [K_p] = [\text{атм}]^{\Delta v},$$

где Δv – изменение числа молей газообразных участников реакции в результате одного пробега химической реакции³:

$$\Delta v = \sum_{\text{прод}} v_j - \sum_{\text{исх}} v_i. \quad (1.9)$$

³ Один пробег реакции означает, что в ходе реакции превращается такое количество молей реагирующих веществ, которое соответствует их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Например, для реакции (1.1) $[K_C] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]^{-1}$, а для реакции (1.7) – $[K_p] = [\text{атм}]^{-1}$.

Константы равновесия химической реакции K_p и K_C могут быть выражены друг через друга. Так, для реакции (1.1) при невысоких давлениях, когда можно считать, что участники реакции ведут себя как идеальные газы и для них выполняются законы Менделеева – Клапейрона

$$pV = nRT, \quad p_i V = n_i RT \quad (1.10)$$

и Дальтона

$$P = \sum p_i, \quad p_i = x_i P, \quad (1.11)$$

где P – общее давление в реакционной смеси; p_i и x_i – соответственно парциальное давление и молярная доля i -го участника реакции, легко показать, что

$$K_p = K_C (RT)^{-1}, \quad K_C = K_p (RT). \quad (1.12)$$

В общем виде уравнения (1.12) имеют следующий вид:

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta v}, \quad K_C = K_p (RT)^{-\Delta v}, \quad (1.13)$$

где Δv – изменение числа молей газообразных участников реакции в результате одного пробега реакции.

Отметим, что, если, используя выражения (1.12), (1.13), связывают между собой K_p , атм ($[K_p] = [\text{атм}]^{\Delta v}$), и K_C , моль \cdot л $^{-1}$ ($[K_C] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]^{\Delta v}$), то для упрощения расчетов в эти соотношения подставляют $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (при этом рассчитываемая константа (K_p или K_C) автоматически приобретает соответствующую размерность).

1.2. Уравнение изотермы химической реакции

Критерием равновесия и возможности протекания химической реакции при $p, T = \text{const}$ является величина изменения энергии Гиббса этой реакции ΔG_T . Значение этой величины при $p, T = \text{const}$ может быть рассчитано при помощи уравнения изотермы химической реакции, которое для газофазной реакции типа



имеет вид

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{p_{0,C}^{v_C} p_{0,D}^{v_D}}{p_{0,A}^{v_A} p_{0,B}^{v_B}}, \quad (1.15)$$

где ΔG_T – изменение энергии Гиббса в результате одного пробега химической реакции *при заданных парциальных начальных давлениях участников реакции*, Дж; ΔG_T° – стандартное изменение энергии Гиббса в результате одного пробега химической реакции или изменение энергии Гиббса в результате одного пробега химической реакции *при стандартных условиях* (когда начальные парциальные давления каждого газообразного участника реакции равны 1 атм), $[\Delta G_T^\circ] = \text{Дж}$; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ ⁴; $p_{0,A}$, $p_{0,B}$, $p_{0,C}$, $p_{0,D}$ – безразмерные величины, численно равные начальным парциальным давлениям исходных реагентов (А и В) и продуктов (С и D) реакции, выраженным в атмосферах.

В общем случае для газофазной реакции уравнение изотермы имеет следующий вид:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i}, \quad (1.16)$$

где $p_{0,i}$ – безразмерные величины, численно равные начальным парциальным давлениям участников реакции, выраженным в атмосферах; v_i – их стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции ($v_i > 0$ для продуктов реакции и $v_i < 0$ для исходных реагентов).

Величина ΔG_T химической реакции зависит от природы участников реакции, температуры, а также от начальных парциальных давлений участников реакции ($p_{0,i}$). Таким образом, на величину изменения энергии Гиббса конкретной химической реакции ΔG_T можно влиять как изменением температуры системы, так и изменением начальных давлений участников реакции ($p_{0,i}$).

Критерием равновесия и возможности протекания процессов при $p, T = \text{const}$ и *заданных начальных парциальных давлениях реагентов* является величина ΔG_T ; для химической реакции эти критерии можно записать следующим образом:

⁴ В уравнении изотермы (1.15), а также в выражениях (1.17)–(1.19) величина R имеет усеченную размерность (без моль). Подробнее об этом можно посмотреть в [2].

$\Delta G_T < 0$ – реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении и не может протекать в обратном;

$\Delta G_T = 0$ – в реакционной системе установилось химическое равновесие;

$\Delta G_T > 0$ – реакция не может самопроизвольно протекать в прямом направлении, но может протекать в обратном.

Таким образом, чтобы судить о возможности и направлении протекания химической реакции или о наступлении в системе химического равновесия, необходимо с помощью уравнения (1.16) рассчитать величину ΔG_T химической реакции, предварительно определив величину изменения стандартной энергии Гиббса химической реакции ΔG_T° . Величина ΔG_T° является критерием равновесия и возможности протекания химической реакции при стандартных, а ΔG_T – при произвольно выбранных начальных условиях (величины $p_{0,i}$ имеют произвольные, не равные 1 атм, значения).

Рассмотрим вид, который будет иметь уравнение изотермы химической реакции (1.16) при достижении системой состояния химического равновесия. Очевидно, при этом $\Delta G_T = 0$, а $p_i \neq p_{0,i}$, но $p_i = p_i^*$ (символ «*» указывает на то, что речь идет о равновесном парциальном давлении реагента). Тогда:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}, \quad (1.17)$$

но поскольку, согласно (1.6), под логарифмом стоит величина, равная константе равновесия химической реакции K_p , получим формулу⁵

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p. \quad (1.18)$$

Уравнение (1.18) при внешней простоте имеет глубокий физический смысл, так как связывает две принципиально различные величины: ΔG_T° , являющуюся критерием возможности протекания химической реакции при стандартных условиях, и K_p , являющуюся характеристикой системы в состоянии равновесия.

Подставляя (1.18) в (1.16), получим еще одну форму записи уравнения изотермы химической реакции:

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p + RT \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i}. \quad (1.19)$$

⁵ Заметим, что уравнение (1.18) справедливо только в том случае, если K_p выражена в атмосферах.

1.3. Стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции. Расчет константы равновесия химической реакции на основании справочных термодинамических данных

Величину стандартного изменения энергии Гиббса химической реакции можно рассчитать при помощи уравнения

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ, \quad (1.20)$$

где ΔH_T° – стандартные величины теплового эффекта в ходе реакции при температуре T , Дж; ΔS_T° – стандартные величины изменения энтропии в ходе реакции при температуре T , Дж · К⁻¹.

Значения ΔH_T° и ΔS_T° вычисляются по уравнениям (1.21) (уравнение Кирхгоффа) и (1.22) соответственно:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ (T - 298), \quad (1.21)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{298}, \quad (1.22)$$

где ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и $\Delta c_{p,298}^\circ$ – соответственно стандартные величины теплового эффекта химической реакции (Дж), изменения энтропии (Дж · К⁻¹) и теплоемкости в ходе химической реакции при температуре 298 К (Дж · К⁻¹).

Величины ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и $\Delta c_{p,298}^\circ$ определяют по формулам

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum_{j=1}^n \nu_j \Delta H_{f,298,j}^\circ - \sum_{i=1}^m \nu_i \Delta H_{f,298,i}^\circ, \quad (1.23)$$

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum_{j=1}^n \nu_j S_{298,j}^\circ - \sum_{i=1}^m \nu_i S_{298,i}^\circ, \quad (1.24)$$

$$\Delta c_{p,298}^\circ = \sum_{j=1}^n \nu_j c_{p,298,j}^\circ - \sum_{i=1}^m \nu_i c_{p,298,i}^\circ, \quad (1.25)$$

где $\Delta H_{f,298}^\circ$ – стандартная теплота образования химического соединения из простых веществ, кДж · моль⁻¹; S_{298}° – абсолютная стандартная молярная энтропия вещества, Дж · моль⁻¹ · К⁻¹; $c_{p,298}^\circ$ – стандартная молярная изобарная теплоемкость вещества, Дж · моль⁻¹ · К⁻¹; ν – количества веществ, соответствующие стехиометрическим коэффициентам участников реакции (индекс j соответствует продуктам реакции, индекс i – исходным реагентам), моль.

Значения величин $\Delta H_{f,298}^\circ$, S_{298}° и $c_{p,298}^\circ$ приводятся в различных справочниках, в том числе в [5], и при выполнении контрольной работы могут быть взяты из этого (или любого другого) справочника, а также из таблицы в приложении.

Таким образом, рассчитав при помощи уравнений (1.20)–(1.25) значение ΔG_T° , можно затем вычислить значение константы равновесия химической реакции по формуле

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}}. \quad (1.26)$$

Входящая в состав уравнений (1.18), (1.26) константа химического равновесия K_p является безразмерной величиной, численно равной K_p , выражаемой из закона действующих масс (1.6) с формальной размерностью $[K_p] = [\text{атм}]^{\Delta v}$.

1.4. Расчет равновесной степени превращения исходных реагентов и равновесного выхода продуктов реакции

Знание численного значения константы равновесия химической реакции (K_p или K_C) при определенной температуре позволяет рассчитать такие практически важные величины, как состав равновесной смеси, равновесная степень превращения исходных реагентов и равновесный выход продуктов реакции.

Количества реагирующих веществ имеют размерность моль, а их концентрации – чаще всего моль \cdot л⁻¹. Если реакция протекает в газовой фазе, то при расчете равновесных степеней превращения исходных реагентов в продукты реакции, а также равновесных выходов продуктов реакции (как и при нахождении равновесных количеств реагирующих веществ) удобнее использовать значения парциальных давлений участников химической реакции.

Равновесная степень превращения исходного i -го вещества (чаще обозначаемая как α_i) – это отношение количества вещества, прореагировавшего к моменту установления в системе равновесия, к исходному количеству этого вещества:

$$\alpha_i = \frac{\Delta n_i}{n_{0,i}}, \quad \alpha_i = \frac{\Delta n_i}{n_{0,i}} 100\%, \quad (1.27)$$

где α_i , $n_{0,i}$ и Δn_i – соответственно степень превращения i -го исходного компонента реакционной смеси, его начальное количество и его расход (моль) к моменту установления равновесия.

Величина α_i (для прямой реакции) может меняться в пределах от нуля до единицы ($0 < \alpha_i < 1$) или, выраженная в процентах, от 0 до 100%. Поскольку в результате протекания самопроизвольных процессов любая термодинамическая система с течением времени приходит в состояние равновесия, в котором в системе находятся как исходные реагенты, так и продукты реакции, то всегда $\alpha > 0$ ($\alpha \neq 0$, хотя и может иметь очень малое значение (например, $\alpha = 0,0001$), при этом говорят, что равновесие практически полностью смещено в сторону исходных реагентов) и всегда $\alpha < 1$ ($\alpha \neq 1$, хотя величина α может быть очень близка к 1 (например, $\alpha = 0,9999$), при этом равновесие практически полностью смещено в сторону продуктов реакции).

Степень превращения можно выражать через изменение парциального давления реагента:

$$\alpha_i = \frac{\Delta p_i}{p_{0,i}} = \frac{p_{0,i} - p_i^*}{p_{0,i}}, \quad \alpha_i = \frac{\Delta p_i}{p_{0,i}} 100\%, \quad (1.28)$$

или, например, изменение его концентрации:

$$\alpha_i = \frac{\Delta C_i}{C_{0,i}} = \frac{C_{0,i} - C_i^*}{C_{0,i}}, \quad \alpha_i = \frac{\Delta C_i}{C_{0,i}} 100\%, \quad (1.29)$$

где $p_{0,i}$ ($C_{0,i}$) и p_i^* (C_i^*) – соответственно начальное и равновесное парциальное давление (концентрация) i -го исходного реагента.

Равновесный выход продукта реакции (обозначаемый чаще как x – молярная доля продукта в реакционной смеси) – это отношение равновесного количества этого вещества к общему количеству вещества в равновесной реакционной смеси. При выражении выхода продукта через единицы давления получаем

$$x_i = \frac{p_i^*}{\sum p_i^*} = \frac{p_i^*}{P^*}, \quad (1.30)$$

где P^* – общее (полное) давление реакционной смеси в состоянии равновесия.

Равновесный выход продукта реакции можно, как и степень превращения исходного реагента, выразить через количество вещества или его концентрацию в системе. Как и α , в состоянии равновесия $0 < x < 1$.

1.5. Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры. Уравнение изобары Вант-Гоффа

Константа равновесия химической реакции зависит от температуры. Количественно влияние температуры на величину константы химического равновесия выражается при помощи уравнения изобары Вант-Гоффа⁶, дифференциальная форма которого имеет вид

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}, \quad (1.31)$$

где ΔH° – тепловой эффект химической реакции.

Как следует из уравнения (1.31), зависимость константы равновесия химической реакции от температуры определяется знаком теплового эффекта этой реакции. Для эндотермической реакции ($\Delta H^\circ > 0$) $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$, и при увеличении температуры ($dT > 0$) значение константы химического равновесия будет возрастать ($d \ln K_p > 0$), т. е. химическое равновесие будет смещаться в сторону образования продуктов реакции. Для экзотермической реакции ($\Delta H^\circ < 0$) $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$, и увеличение температуры ($dT > 0$) приведет к уменьшению величины константы химического равновесия ($d \ln K_p < 0$), т. е. смещению равновесия в сторону исходных реагентов. Если реакция протекает без теплового эффекта ($\Delta H^\circ = 0$), то $\frac{d \ln K_p}{dT} = 0$ и K_p не зависит от температуры.

Интегральную форму уравнения изобары Вант-Гоффа можно получить, взяв определенный (в интервале температур от T_1 до T_2) интеграл от выражения (1.31). Полагая, что тепловой эффект реакции не зависит от температуры ($\Delta H^\circ \neq f(T)$), что допустимо для не очень широкого интервала температур, получим:

⁶ В уравнении изобары Вант-Гоффа, как и в уравнении изотермы химической реакции, R имеет размерность Дж · К⁻¹ (без моль).

$$\ln\left(\frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}. \quad (1.32)$$

Формулу (1.32) можно использовать для определения либо теплового эффекта химической реакции ΔH° по известным значениям константы равновесия (K_{p,T_2} и K_{p,T_1}) при двух температурах (T_2 и T_1):

$$\Delta H^\circ = \frac{RT_1 T_2 \ln\left(\frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}}\right)}{T_2 - T_1}, \quad (1.33)$$

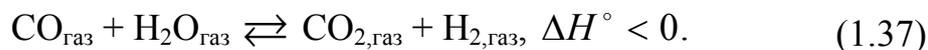
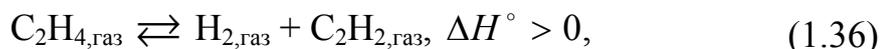
либо константы равновесия химической реакции при какой-либо температуре (например, K_{p,T_2} при T_2), если известна величина ΔH° и значение константы равновесия при какой-либо другой температуре (например, K_{p,T_1} при T_1):

$$K_{p,T_2} = K_{p,T_1} \exp\left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right). \quad (1.34)$$

1.6. Принцип Ле Шателье. Влияние температуры, давления и других факторов на положение химического равновесия

В качестве основных факторов, влияющих на положение химического равновесия, рассматривают температуру, общее давление, а также концентрации (парциальные давления) участников реакции, изменения которых можно добиться путем добавления в систему определенного количества того или иного компонента либо путем разбавления системы (для жидкофазных реакций достигается добавлением растворителя, для газофазных – введением в систему газообразных инертных, не участвующих в реакции, примесей при условии постоянства давления). Влияние указанных факторов на положение химического равновесия в качественной форме можно описать при помощи *принципа Ле Шателье*, который гласит: *если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого равновесия, оказать какое-либо воздействие извне, то равновесие в системе сместится в направлении процесса, протекание которого уменьшает эффект от произведенного воздействия.*

Рассмотрим влияние различных факторов на положение равновесия на примере нескольких химических реакций:



1. *Влияние температуры.* Реакция (1.35) протекает экзотермически (с выделением тепла), для нее $\Delta H^\circ < 0$, и K_p является убывающей функцией температуры. Рост температуры приводит к уменьшению

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^{*2}}{p_{\text{N}_2}^* p_{\text{H}_2}^{*3}},$$

при этом равновесное парциальное давление продукта реакции – аммиака ($p_{\text{NH}_3}^*$) снижается, а равновесные парциальные давления исходных реагентов – азота и водорода ($p_{\text{N}_2}^*$ и $p_{\text{H}_2}^*$) увеличиваются, т. е. равновесие смещается в сторону образования исходных веществ. Уменьшение температуры приводит к увеличению величины константы равновесия K_p экзотермической реакции (1.35), и равновесие этой реакции смещается в сторону образования продукта реакции – аммиака.

К такому же выводу приводит использование принципа Ле Шателье: при увеличении температуры в системе должен усиливаться процесс, сопровождающийся поглощением тепла (эндотермический процесс). Поскольку прямая реакция – образование аммиака – является экзотермической, эндотермической является обратная реакция – разложение аммиака на водород и азот. Таким образом, рост температуры приводит к смещению равновесия реакции (1.35) влево – в сторону протекания эндотермического процесса.

Аналогичным образом изменение температуры сказывается и на положении равновесия реакции (1.37), которая также является экзотермической ($\Delta H^\circ < 0$): равновесие этой реакции смещается влево при повышении и вправо – при понижении температуры.

Реакция (1.36) является эндотермической ($\Delta H^\circ > 0$), рост температуры приводит к увеличению K_p реакции (1.36), т. е. к смещению равновесия вправо. Понижение температуры приведет к усилению (интенсификации) экзотермического процесса – обратной реакции. Таким образом, при уменьшении температуры равновесие эндотермической реакции (1.36) сместится в сторону образования исходных веществ.

2. *Влияние давления.* Используя принцип Ле Шателье, можно утверждать следующее: на увеличение (уменьшение) давления при $T = \text{const}$ система будет стремиться отреагировать уменьшением (увеличением) объема. Поскольку уменьшение объема системы будет происходить за счет уменьшения числа молей газообразных участников реакции, то при увеличении давления в системе равновесие в ней будет смещаться в сторону реакции, протекающей с уменьшением объема, т. е. реакции, для которой $\Delta v < 0$.

Реакция (1.35) протекает с уменьшением объема ($\Delta v < 0$), поэтому с ростом давления равновесие сместится в сторону продуктов реакции. В ходе реакции (1.36) объем увеличивается ($\Delta v > 0$), поэтому при увеличении давления равновесие этой реакции смещается в сторону исходных реагентов; для того чтобы сместить равновесие реакции (1.36) в сторону продуктов, общее давление в системе необходимо уменьшать. Реакция (1.37) протекает без изменения объема ($\Delta v = 0$), поэтому изменение общего давления никак не скажется на положении равновесия этой реакции.

3. *Влияние газообразных инертных примесей.* Добавление инертных газообразных примесей в систему может производиться как при $V, T = \text{const}$, так и при $p, T = \text{const}$. В первом случае (при $V = \text{const}$) добавление инертной примеси приведет к увеличению общего давления, а парциальные давления участников реакции никак не изменятся, неизменными останутся как величина константы равновесия химической реакции K_p , так и положение химического равновесия.

Во втором же случае (при $p = \text{const}$) добавление инертных (т. е. индифферентных) примесей в систему приведет к уменьшению парциальных давлений (концентраций) всех участников химической реакции, что, по сути, равносильно уменьшению общего давления в системе (или ее разбавлению; константа равновесия K_p химической реакции при этом останется неизменной).

Таким образом, добавление газообразных инертных примесей при $p, T = \text{const}$ в систему, в которой протекает реакция (1.35) ($\Delta v < 0$), приведет к смещению равновесия в сторону образования исходных реагентов. Для реакции (1.36) ($\Delta v > 0$) добавление инертных газообразных примесей, равносильное уменьшению общего давления, приведет к смещению равновесия реакции в сторону образования продуктов реакции (к увеличению равновесного выхода продукта реакции). В случае реакции, протекающей без изменения числа молей газообразных участников реакции ($\Delta v = 0$, реакция (1.37)), добавление в систему

газообразной инертной примеси, как и изменение общего давления в системе, никак не влияет на положение равновесия, а следовательно, и на величину равновесного выхода продукта реакции.

С помощью принципа Ле Шателье влияние разбавления системы инертной примесью (не участвующий в реакции газ – для газофазных реакций, жидкий растворитель – для жидкофазных реакций) можно объяснить таким образом. Разбавление системы приводит к уменьшению общей концентрации участвующих в реакции частиц (молекул, ионов и т. д.); при таком воздействии на систему равновесие в ней будет смещаться в сторону реакции, протекающей с увеличением общей концентрации частиц (как исходных реагентов, так и продуктов реакции).

Для газофазных реакций при разбавлении системы равновесие в ней будет смещаться в сторону реакции, протекающей с увеличением числа молей газообразных участников реакции ($\Delta v > 0$). Если химическая реакция протекает в жидкой фазе (растворе), то при добавлении к системе растворителя равновесие в ней сместится в сторону реакции, протекающей с увеличением числа частиц. Так, например, равновесие реакции диссоциации слабой кислоты в водном растворе:



при разбавлении системы водой смещается вправо – степень диссоциации кислоты увеличивается (возрастает суммарная концентрация частиц – молекул (CH_3COOH) и ионов (CH_3COO^- и H^+) – в растворе).

4. *Влияние изменения концентраций (парциальных давлений) участников реакции.* При добавлении к гомогенной системе какого-либо участника реакции равновесие в системе, согласно принципу Ле Шателье, сместится в сторону реакции, уменьшающей эффект от этого воздействия, т. е. увеличение концентраций (парциальных давлений) исходных реагентов приведет к смещению положения равновесия в сторону образования продуктов реакции, а увеличение концентраций (парциальных давлений) продуктов реакции – наоборот, в сторону образования исходных реагентов. В ряде случаев равновесие реакции можно сместить в сторону образования продуктов, если эти продукты тем или иным способом выводить из реакционной смеси.

2. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

2.1. Фазовое равновесие. Основные понятия и определения

Системы бывают гомогенными и гетерогенными. *Гомогенная система* состоит из одной фазы, а *гетерогенная* – из двух и более фаз.

Фаза представляет собой совокупность всех гомогенных частей системы, имеющих одинаковый состав и свойства и отделенных от других частей системы поверхностью раздела. В гетерогенной системе, как правило, может быть одна газовая фаза (поскольку, за редкими исключениями, газы хорошо смешиваются), несколько жидких (если жидкости не смешиваются между собой) и твердых фаз.

Равновесие в гетерогенной системе, состоящей из нескольких фаз, называют *гетерогенным* или *фазовым*. *Составляющие систему вещества (компоненты)* – это все те входящие в состав системы химические вещества, которые могут быть выделены из нее и существовать вне системы длительное время. Так, в водном растворе хлорида натрия компонентами являются NaCl и H₂O (но не ионы Na⁺, Cl⁻, H⁺, OH⁻). В зависимости от числа составляющих систему веществ различают одно-, двух-, трех- и более многокомпонентные системы.

Под *независимыми компонентами* понимают вещества, число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной системы, находящейся в равновесии.

Число независимых компонентов – это наименьшее количество составляющих систему веществ, с помощью которых можно выразить состав каждой фазы. Состав системы обычно выражают в массовых или молярных долях, или в соответствующих процентах. Число независимых компонентов k равно числу составляющих систему веществ s или меньше s (если в системе протекают какие-либо химические реакции):

$$k = s - q, \quad (2.1)$$

где q – число уравнений связи, связывающих между собой концентрации каких-либо веществ в равновесной системе.

Рассмотрим применение уравнения (2.1) к различным системам.

Пусть в системе в равновесии находится три газа – водород (H₂), иод (I₂) и иодистый водород (HI). Такая система является гомогенной

(однофазной) и состоит из трех компонентов – составляющих веществ ($s = 3$). В системе возможна следующая реакция:



При равновесии в системе между концентрациями (парциальными давлениями) участников реакции выполняется следующее соотношение (уравнение связи):

$$K_C = \frac{C_{\text{HI}}^{*2}}{C_{\text{H}_2}^* C_{\text{I}_2}^*}, \quad K_p = \frac{p_{\text{HI}}^{*2}}{p_{\text{H}_2}^* p_{\text{I}_2}^*}. \quad (2.3)$$

Таким образом, зная концентрации двух веществ (величина K_p (или K_C) задается природой участников реакции и температурой), можно найти концентрацию третьего вещества. Поэтому в данной системе (состоящей из трех веществ) будет только два независимых компонента ($k = s - q = 3 - 1 = 2$).

Возьмем другой пример – гетерогенную систему, полученную при частичном термическом разложении кристаллического хлорида аммония NH_4Cl . Эта система состоит из трех веществ – твердого хлорида аммония (NH_4Cl) и газообразных аммиака (NH_3) и хлористого водорода (HCl) ($s = 3$), находящихся в двух фазах – твердой и газовой. В системе возможно протекание следующей реакции:



При равновесии в системе выполняются следующие соотношения:

$$K_C = C_{\text{NH}_3}^* C_{\text{HCl}}^*, \quad K_p = p_{\text{NH}_3}^* p_{\text{HCl}}^*, \quad (2.5)$$

а также (в соответствии с уравнением реакции (2.4)):

$$C_{\text{NH}_3}^* = C_{\text{HCl}}^*, \quad p_{\text{NH}_3}^* = p_{\text{HCl}}^*. \quad (2.6)$$

Уравнения (2.5) и (2.6) являются уравнениями связи ($q = 2$). Учитывая (2.1), получим, что число независимых компонентов в этой системе равно единице ($k = s - q = 3 - 2 = 1$), причем в данном случае в качестве независимого компонента выступает твердый NH_4Cl . В общем случае состояние каждой фазы определяется давлением, температурой и ее составом (например, молярной долей каждого компонента x_i), при этом давление и температура являются *внешними параметрами*.

Диаграмма состояния гетерогенной системы – это графическое выражение взаимосвязи между p , T и составами отдельных

фаз равновесной системы. На диаграммах состояния различают фазовые и фигуративные точки. *Фазовой точкой* называется точка, характеризующая на диаграмме состояние (давление, температуру и состав) отдельной фазы. *Фигуративная точка* системы – это точка на диаграмме состояния, которая выражает p , T и состав всей системы в целом (а не состав отдельной фазы). Любая фигуративная точка на диаграмме состояния дает полное представление о фазовом состоянии системы некоторого заданного состава при определенных p и T .

2.2. Правило фаз Гиббса

Основным законом фазового равновесия является *правило фаз Гиббса*, которое можно сформулировать следующим образом: число степеней свободы (f) равновесной гетерогенной системы, на которую влияют только температура (T) и давление (p), равно числу независимых компонентов системы (k) минус число фаз (Φ) плюс два. Математически правило фаз Гиббса обычно записывают в виде

$$f = k - \Phi + 2. \quad (2.7)$$

С учетом соотношения (2.1) правило фаз Гиббса можно представить в виде следующего выражения:

$$f = s - q - \Phi + 2, \quad (2.8)$$

или, если влияние на систему оказывают не два, а более (n) параметров, то в наиболее общей форме:

$$f = s - q - \Phi + n. \quad (2.9)$$

Число степеней свободы – это число независимых переменных (p , T , концентрации компонентов), которые необходимо указать для полного описания данной термодинамической системы. С другой стороны, *число степеней свободы* – это число *независимых переменных*, которые можно изменять *произвольно* в некоторых пределах без изменения числа и природы составляющих систему фаз.

Число степеней свободы характеризует вариантность системы, которая в зависимости от величины f может быть: *нонвариантной* (безвариантной), $f = 0$; *моновариантной* (одновариантной), $f = 1$; *бивариантной* (двухвариантной), $f = 2$. Система может быть также *трехвариантной* и т. д.

На практике часто рассматривают влияние только одного внешнего параметра на систему (т. е. изучают поведение системы при

$p = \text{const}$ (при переменной температуре) или $T = \text{const}$ (при переменном давлении)). В этом случае $n = 1$ и правило фаз Гиббса имеет вид

$$f = k - \Phi + 1. \quad (2.10)$$

2.3. Растворы. Способы выражения состава растворов

Раствором называется состоящая из двух и более компонентов гомогенная система, состав которой можно непрерывно изменять в определенных пределах. По агрегатному состоянию различают *газообразные* (смеси газов; например, воздух), *жидкие* (раствор этанола или сахарозы в воде) и *твердые растворы* (сплавы; например, бронзы или латуни).

С термодинамической точки зрения все составляющие раствора равноценны, хотя при описании жидких растворов обычно различают *растворитель* и *растворенное вещество*. При этом растворителем считают всегда вещество, которое в чистом виде находится в том же агрегатном состоянии, что и раствор (т. е. в жидком). Если агрегатное состояние всех компонентов раствора в чистом виде одинаково и соответствует агрегатному состоянию раствора (жидкое), то в качестве растворителя чаще рассматривают то вещество, которое содержится в растворе в большем количестве.

Одной из важнейших характеристик раствора, от которой существенно зависят его свойства, является его состав (концентрации всех его компонентов). Существуют различные способы выражения концентраций компонентов раствора:

1) молярная (молярная) доля x_i – отношение количества молей i -го компонента раствора n_i к общему количеству молей всех веществ в растворе:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} 100\%; \quad (2.11)$$

2) массовая доля ω_i – отношение массы i -го компонента раствора m_i к общей массе раствора:

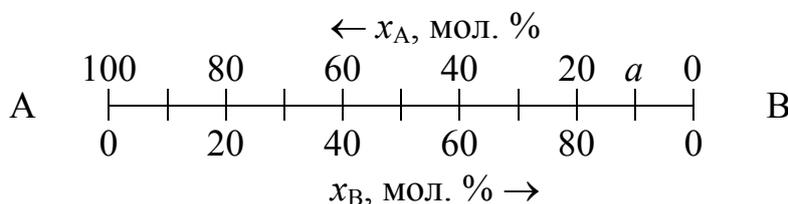
$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum m_i}, \quad \omega_i = \frac{m_i}{\sum m_i} 100\%; \quad (2.12)$$

3) молярность C_i – количество молей i -го компонента в 1 л раствора:

$$C_i = \frac{n_i}{V}, \quad [C_i] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}. \quad (2.13)$$

При рассмотрении диаграмм состояния двухкомпонентных систем для выражения состава фаз чаще всего пользуются молярными или массовыми долями или соответствующими процентами.

Состав двухкомпонентной системы, состоящей из двух компонентов А и В, выражается следующим образом. Ось составов (отрезок АВ) разбивается на определенное число (10, 100 и т. д.) равных отрезков (масштабируется). Крайние точки на оси составов (края отрезка АВ) соответствуют чистым компонентам. Так, слева, в точке А, система однокомпонентна и содержит только вещество А (100 мол. % А и 0 мол. % В); справа, в точке В, система состоит только из вещества В (100 мол. % В и 0 мол. % А). Содержание компонента В в системе увеличивается слева направо, а компонента А – справа налево. Система, состав которой обозначен точкой *a*, состоит из 90 мол. % В и 10 мол. % А.



Поскольку для двухкомпонентной системы $x_A + x_B = 100$ мол. %, достаточно указать содержание в системе только одного (любого) компонента, содержание другого задается автоматически.

2.4. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар». Правило рычага. Законы Коновалова

На практике разделение жидких смесей проводят при помощи перегонки (перевод части жидкости в пар с последующей конденсацией этого пара), которую осуществляют, нагревая жидкую смесь при постоянном давлении. Учитывая это, значительный практический интерес представляют изобарические ($p = \text{const}$) диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар». На рис. 2.1 представлены основные типичные диаграммы состояния «жидкость – пар» для двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии. В приведенном примере более летучим является компонент В, насыщенное давление пара которого выше ($p_{0,B} > p_{0,A}$ при $T = \text{const}$), а температура кипения ниже ($T_B < T_A$ при $p = \text{const}$), чем у компонента А.

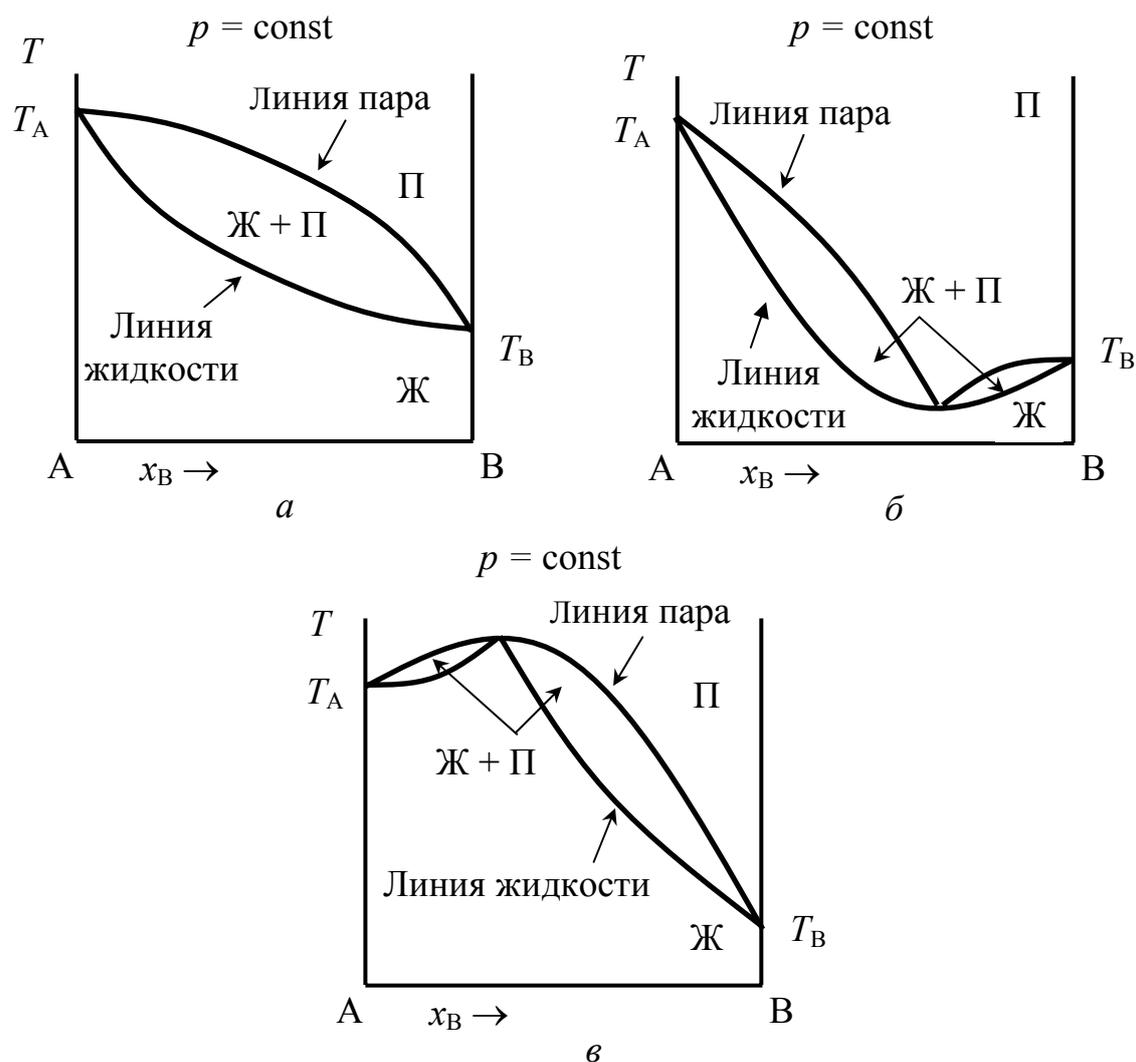


Рис. 2.1. Изобарические диаграммы состояния «жидкость – пар» двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии с незначительными (а) и значительными положительными (с минимумом температуры кипения) (б) и отрицательными (с максимумом температуры кипения) (в) отклонениями от идеальности

Нижняя линия на диаграмме состояния (рис. 2.1) выражает зависимость температуры кипения раствора от состава раствора $T = f(x_B)$ при постоянном давлении и называется *линией жидкости*. Верхняя линия выражает зависимость температуры кипения раствора от состава пара $T = f(y_B)$ при постоянном давлении и называется *линией пара*⁷.

⁷ При описании равновесия «жидкость – пар» молярные доли компонентов в растворе принято обозначать x_i , а в паре – y_i .

Точки экстремума (минимума (рис. 2.1, б) или максимума (рис. 2.1, в)) на зависимостях $T=f(x_B)$ называются *азеотропными точками (точками азеотропа)*, а отвечающие им температуры и составы (при $p = \text{const}$) – *температурами и составами азеотропа (азеотропными составами)* соответственно.

Как видно из рис. 2.1, область (Ж), лежащая ниже линии жидкости ($T=f(x_B)$) на изобарической ($p = \text{const}$) диаграмме состояния, соответствует случаю, когда устойчивой фазой является жидкость, т. е. это область существования *жидкой гомогенной системы (Ж)*. При повышенной температуре устойчивой фазой является пар, поэтому область (П), находящаяся выше линии пара ($T=f(y_B)$) на изобарической ($p = \text{const}$) диаграмме состояния, – это область существования *парообразной гомогенной системы (П)*. Область на диаграмме, лежащая между линиями жидкости и пара (ограниченная этими линиями), является областью существования *гетерогенных систем*, состоящих из двух сосуществующих фаз – жидкого раствора и насыщенного пара (Ж + П).

Рассмотрим детальнее изобарическую ($p = \text{const}$) диаграмму состояния двухкомпонентной системы типа «жидкость – пар» с незначительными отклонениями от идеальности (рис. 2.2). Возьмем любую точку, лежащую в гетерогенной (двухфазной) области (Ж + П), например точку c . Эта точка является *фигуративной точкой системы*, поскольку ее положение на диаграмме определяет величину свойства системы (температуры T_c) и состав системы в целом, равный x_B^c . Фигуративная точка гетерогенной системы *не выражает* состава фаз, находящихся в равновесии в системе при данных условиях.

Для нахождения состава равновесных фаз гетерогенной системы через фигуративную точку двухкомпонентной системы А – В необходимо провести отрезок $hcsj$, параллельный оси составов, до пересечения его с граничными фазовыми линиями (линией жидкости и линией пара). Этот отрезок ($hcsj$) называется *нодой (или конодой)*. Точки пересечения ноды (коноды) с фазовыми (граничными) линиями выражают составы фаз, находящихся в равновесии в системе при данных условиях, и называются *фазовыми точками*. Точка h лежит на линии пара и выражает состав паровой (газовой) фазы (y_B^h), а точка j – на линии жидкости и выражает состав жидкой фазы (x_B^j). Точки h и j характеризуют свойства пара и жидкости (температуру и состав) и называются также *точками пара и жидкости* соответственно.

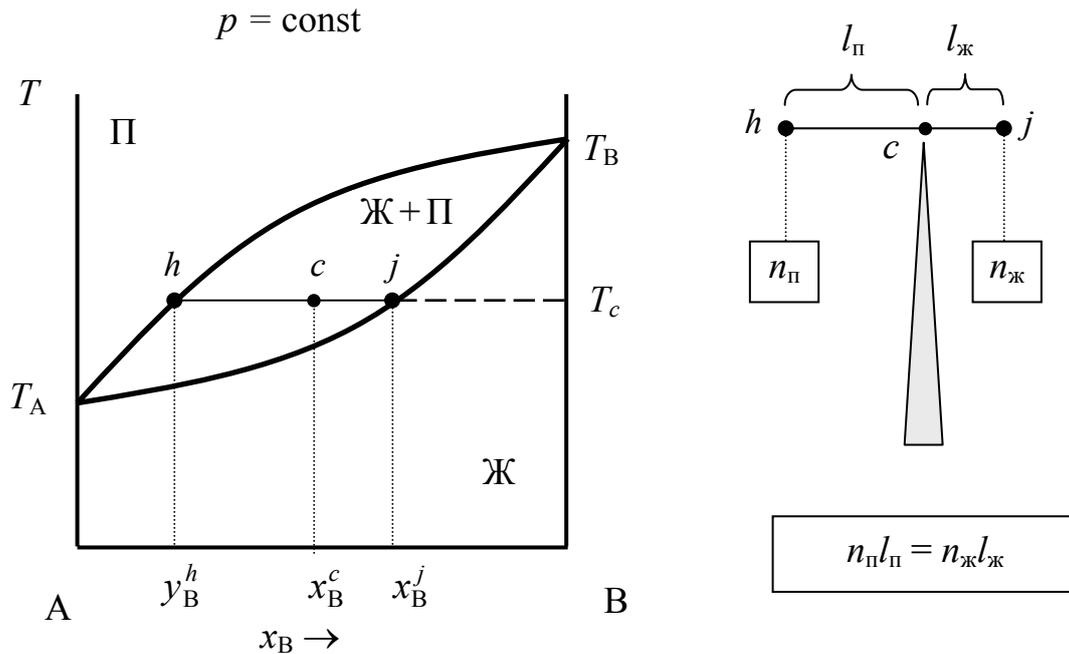


Рис. 2.2. Использование правила рычага

Отметим, что любая точка, лежащая в областях существования гомогенных систем (Ж или П), является одновременно и фигуративной, и фазовой точкой системы, поскольку для гомогенных систем понятия система и фаза совпадают (гомогенная система состоит из одной фазы).

Учитывая вышесказанное, физический смысл линий жидкости и пара можно выразить иным образом, через характеристики фаз, находящихся в равновесии в гетерогенной системе. Действительно, линии жидкости ($T = f(x_B)$ при $p = \text{const}$) и пара ($T = f(y_B)$ при $p = \text{const}$) выражают зависимость составов находящихся в равновесии жидкости (x_A или x_B) и пара (y_A или y_B) от температуры системы (при $p = \text{const}$).

Для определения количеств фаз, находящихся в равновесии в гетерогенной системе, используют *правило рычага*: отношение количеств двух фаз, находящихся в равновесии, обратно пропорционально отношению расстояний от соответствующих фазовых точек до фигуративной точки системы. Для гетерогенной системы, обозначенной на диаграмме состояния фигуративной точкой c (рис. 2.2), правило рычага можно записать следующим образом:

$$\frac{n_{\text{ж}}}{n_{\text{п}}} = \frac{l_{\text{п}}}{l_{\text{ж}}} = \frac{hc}{cj}, \quad n_{\text{ж}} l_{\text{ж}} = n_{\text{п}} l_{\text{п}}. \quad (2.14)$$

Это уравнение аналогично уравнению рычага в механике, где нода (конода) hcj отождествляется с рычагом, имеющим точку опоры в фигуративной точке c (рис. 2.2). При этом количества фаз – это аналоги грузов на концах рычага, а отрезки hc и cj – плечи рычага: hc – плечо пара ($l_{\text{п}}$), а cj – плечо жидкости ($l_{\text{ж}}$). Для вычисления количеств каждой из фаз (жидкости и пара) необходимо учесть также уравнение материального баланса (т. е. количество вещества в системе в целом n_0):

$$n_0 = n_{\text{ж}} + n_{\text{п}}. \quad (2.15)$$

Количество вещества в системе задается условиями опыта, значения плеч рычага находят из диаграммы состояния, после чего путем совместного решения системы уравнений (2.14, 2.15) определяют количества образующих (составляющих) систему фаз.

Кроме того, зная координаты фазовых точек, т. е. содержание каждого из компонентов в каждой из фаз ($x_{\text{А}}^j, x_{\text{В}}^j, y_{\text{А}}^h, y_{\text{В}}^h$), а также массы (количества) жидкой и паровой фаз ($n_{\text{ж}}$ и $n_{\text{п}}$), можно найти и количество каждого из компонентов в каждой фазе ($n_{\text{А,ж}}, n_{\text{В,ж}}, n_{\text{А,п}}, n_{\text{В,п}}$), т. е. дать полное количественное описание гетерогенной системы⁸:

$$\begin{aligned} n_{\text{А,ж}} &= x_{\text{А}}^j n_{\text{ж}}, & n_{\text{В,ж}} &= x_{\text{В}}^j n_{\text{ж}}, \\ n_{\text{А,п}} &= y_{\text{А}}^h n_{\text{п}}, & n_{\text{В,п}} &= y_{\text{В}}^h n_{\text{п}}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

С помощью диаграмм состояния можно получить важную информацию о реальных процессах, протекающих в системе при изменении температуры (при $p = \text{const}$).

Рассмотрим превращения, протекающие при изобарическом нагреве жидкости (двухкомпонентного раствора). Обозначим исходное состояние системы фигуративной точкой a (рис. 2.3). Исходная система имеет состав $x_{\text{В}}^a$ (здесь и далее для краткости состав системы (и составляющих ее фаз) будем выражать, указывая содержание в системе одного (любого) компонента, поскольку $x_{\text{А}}^a = 1 - x_{\text{В}}^a$) и находится при температуре $T_{\text{А}}$. Поскольку точка a лежит в гомогенной области (области жидкости), то фигуративная точка системы a является одновременно и фазовой точкой жидкости.

⁸ В нашем случае состав системы выражен в молярных долях (молярных процентах), и количества сосуществующих фаз удобно выражать в молях. Если же на диаграмме состояния состав выражен в массовых процентах, то количества образующих систему фаз изначально удобнее выражать в единицах массы (кг, г и т. д.).

Изобарическому нагреванию системы соответствует, очевидно, перемещение фигуративной точки вверх по пунктирной линии af (рис. 2.3). В области температур $T < T_b$ система остается гомогенной (однофазной). При $T = T_b$ фигуративная точка системы коснется нижней кривой (линии жидкости), система при этом станет гетерогенной – в ней появится вторая фаза – пар. Поскольку фазовая точка жидкости в данном случае совпадает с фигуративной точкой системы b , состав жидкости совпадает с составом системы и равен x_B^b . Для определения состава паровой фазы проведем ноду bg до пересечения ее с линией пара. Фазовой точкой пара при $T = T_b$ является точка g , пар имеет состав y_B^g . Правило рычага для этой системы имеет вид: $n_{ж}bb = n_{п}gb$ и, поскольку плечо жидкости $bb \approx 0$, то $n_{п} \approx 0$. Таким образом, для этой системы $n_{п} \ll n_{ж}$, т. е. при температуре T_b паровая фаза над раствором только начинает зарождаться

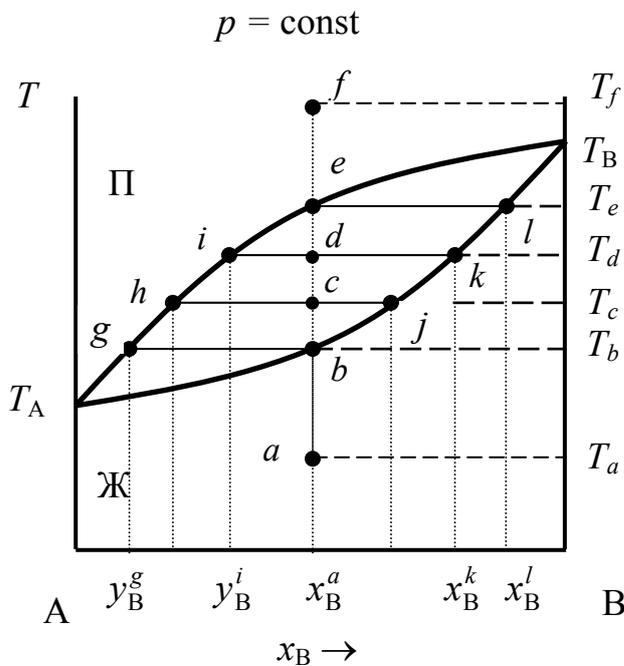


Рис. 2.3. Изобарическая диаграмма состояния двухкомпонентной системы «жидкость – пар» с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге

(количество образующегося при $T = T_b$ пара состава y_B^g бесконечно мало). Температуру T_b называют *температурой начала кипения жидкости* (раствора), или *температурой появления первого пузырька пара* над раствором. При дальнейшем повышении температуры до $T = T_c$ фигуративная точка гетерогенной системы переместится в точку c , а далее в точку d . Состав жидкой фазы будет изменяться при этом по кривой bjk , а паровой фазы – по кривой ghi (рис. 2.3). Так, при температуре $T = T_d$ жидкость будет иметь состав x_B^k , а пар – y_B^i .

Отметим три закономерности, которые наблюдаются при этих условиях:

- 1) пар над раствором обогащен по сравнению с раствором более летучим компонентом А ($T_A < T_B$, $y_A^i > x_A^j$);

2) по мере увеличения температуры пар и жидкость постепенно обогащаются менее летучим компонентом В ($T_d > T_b$, $y_B^i > y_B^g$, $x_B^j > x_B^b$);

3) по мере увеличения температуры плечо жидкости увеличивает-ся, а плечо пара уменьшается ($T_d > T_c$, $dk > cj$, $id < hc$), т. е. при повы-шении температуры количество жидкости, составляющей равновесную гетерогенную систему, уменьшается, а количество пара возрастает.

При $T = T_e$ фигуративной точкой гетерогенной системы являет-ся точка e . Фазовой точкой пара является точка e (состав пара – $y_B^e = x_B^a$), фазовой точкой жидкости – точка l (состав жидкости – x_B^l). Нодой является отрезок el . Плечо рычага для жидкой фазы – el , плечо паровой фазы приблизительно равно нулю, поскольку в данном случае фазовая точка пара практически совпадает с фигуративной точкой гетерогенной системы e , и количество жидкости в системе $n_{ж} \approx 0$. Таким образом, для описываемой системы $n_{п} \gg n_{ж}$, т. е. при температуре T_e жидкость практически полностью перешла в пар. Температуру T_e называют *температурой окончания кипения жидкости* (раствора), или *температурой исчезновения последней капли жидкости*. Чтобы убрать последние следы жидкости, тем-пературу необходимо повысить на бесконечно малую величину, и тогда система полностью перейдет в пар – станет гомогенной. При дальнейшем увеличении температуры, например до $T = T_f$ и выше, система будет оставаться гомогенной (однофазной) и паро-образной.

Итак, при изобарическом нагревании жидкой смеси состава x_B^a от температуры T_a до T_f фигуративная точка системы перемещается по линии $abcdef$, фазовая точка раствора (жидкости) передвигается при этом по линии $abjkl$ (изменение состава раствора), а фазовая точка па-ра – по линии $ghief$ (изменение состава пара). При этом происходят следующие фазовые превращения: раствор (жидкость) \rightarrow рас-твор + насыщенный пар \rightarrow пар.

В завершение рассмотрим применение правила фаз Гиббса к дан-ной диаграмме (рис. 2.3). Поскольку система изучается при постоян-стве одного из параметров ($p = \text{const}$), то правило фаз Гиббса в данном случае будет иметь вид

$$f = k - \Phi + 1. \quad (2.17)$$

Воспользуемся выражением (2.17) для расчета вариантности сис-темы в различных областях на диаграмме, приведенной на рис. 2.3.

В точке a система гомогенна ($\Phi = 1$) и двухкомпонентна ($k = 2$), поэтому в данном случае $f_a = 2 - 1 + 1 = 2$, т. е. рассматриваемая система *бивариантна* (*дивариантна*). Это значит, что для полного описания такой системы необходимо указать два параметра: температуру и содержание любого из компонентов (А или В) в растворе. Этот результат можно интерпретировать иначе: фигуративная точка a соответствует системам, у которых произвольно в некоторых пределах (в пределах нижней области (Ж) на диаграмме) можно изменять температуру и состав, не вызывая возникновения какой-либо новой фазы.

Аналогичным будет рассмотрение любой фигуративной точки из области жидкости (Ж) или пара (П), в которых система однофазна.

Рассмотрим фигуративную точку d . В этом случае система гетерогенна и состоит из двух фаз: жидкости и пара ($\Phi = 2$), поэтому в данном случае $f_d = 2 - 2 + 1 = 1$, т. е. рассматриваемая система *моновариантна*. Для описания такой системы достаточно задать лишь один из трех параметров, характеризующих систему, чтобы по диаграмме найти значения двух других. Например, указав температуру T_d , мы однозначно определяем составы сосуществующих в системе при данной температуре фаз: жидкости и пара, которым на диаграмме отвечают фазовые точки i (точка пара) и k (точка жидкости). В данном случае в качестве независимого параметра выступает температура T , а составы фаз рассматриваются как зависимые параметры: $y_B = f(T)$, $x_B = f(T)$. Поскольку $f_d = 1$, то произвольно можно изменять только один из характеризующих систему параметров, сохраняя при этом число и природу образующих систему фаз. Так, например, при понижении температуры от T_d до T_c фигуративная точка системы переместится от d к c , при этом система останется двухфазной (Ж + П), изменятся лишь составы фаз в соответствии с кривыми ih и kj . Состав раствора при температуре T_c будет выражаться фазовой точкой j , а пара – h .

Аналогичным будет рассмотрение применения правила фаз Гиббса для любой другой точки из гетерогенной области (Ж + П), а также для точек, лежащих на линии жидкости или линии пара, поскольку эти линии входят в гетерогенную область.

В заключение рассмотрим фигуративную точку, отвечающую температуре кипения чистого компонента, например, T_A . В этом случае $k = 1$ (один компонент), а $\Phi = 2$ (жидкий компонент А и его насыщенный пар). При этом $f = 1 - 2 + 1 = 0$. Система *новариантна*, что означает: температура кипения чистой жидкости при заданном давлении является постоянной величиной, зависящей только от природы вещества.

Описывая двухкомпонентную систему, диаграмма состояния которой изображена на рис. 2.3 (см. на с. 30), мы отмечали, что для таких систем насыщенный пар над раствором обогащен по сравнению с раствором более летучим компонентом А ($T_A < T_B$, $y_A^i > x_A^k$), а повышение температуры приводит к увеличению содержания в паре и растворе менее летучего компонента В ($T_B > T_A$). Кроме того, в гетерогенной области для таких двухкомпонентных систем всегда выполняется неравенство $x_A \neq y_A$ (различие в составах находящихся в равновесии жидкости и пара)⁹.

Указанные выше закономерности не выполняются для систем с сильными отклонениями от идеальности (с минимумом или максимумом температуры кипения). В качестве примера рассмотрим изотермическую ($T = \text{const}$) и изобарическую ($p = \text{const}$) диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар» с сильными положительными отклонениями от идеальности (рис. 2.4). В этом случае более летучим является компонент В ($T_B < T_A$, $p_{0,B} > p_{0,A}$).

Как видно, в области, богатой менее летучим компонентом А (левая часть диаграмм), отмеченные выше закономерности выполняются: $x_B \neq y_B$ и $y_B > x_B$ ($x_A > y_A$). Для составов в правой части диаграмм (составы, богатые более летучим компонентом В) $x_B \neq y_B$, соотношение составов находящихся в равновесии в гетерогенной области жидкости и пара обратное: $x_B > y_B$ ($y_A > x_A$). В этом случае, оказывается, насыщенный пар над раствором обогащен не более, а менее летучим компонентом. В экстремальных точках (максимум на зависимости $p = f(x_B)$ при $T = \text{const}$ и минимум на зависимости $T = f(x_B)$ при $p = \text{const}$), как видно из рис. 2.4, составы находящихся в равновесии жидкости и насыщенного пара совпадают.

В общем случае взаимосвязь между составами находящихся в равновесии в гетерогенной системе насыщенным паром и жидкостью (раствором) выражается при помощи *законов Коновалова*.

1-й закон Коновалова: насыщенный пар над раствором обогащен по сравнению с этим раствором тем компонентом, увеличение содержания которого в растворе (добавление которого к раствору) приводит к повышению общего давления насыщенного пара над раствором (при $T = \text{const}$) и уменьшению температуры кипения раствора (при $p = \text{const}$).

⁹ Данное свойство описанных систем ($x_A \neq y_A$) положено в основу *перегонки* – метода разделения жидких смесей путем испарения части жидкости (раствора) с последующей конденсацией полученного пара.

На примере диаграмм, приведенных на рис. 2.4, легко убедиться в общем характере 1-го закона Коновалова. Для составов в левой части диаграммы в гетерогенной области пар над раствором обогащен по сравнению с раствором компонентом В ($y_B > x_B$), увеличение содержания которого в растворе вызывает повышение общего давления насыщенного пара над раствором (рис. 2.4, а) и снижение температуры кипения раствора (рис. 2.4, б) (показано стрелками). Для составов же в правой части диаграммы в гетерогенной области насыщенный пар над раствором обогащен компонентом А ($y_A > x_A$), добавление которого к раствору приводит к понижению температуры кипения раствора (при $p = \text{const}$) или увеличению общего давления насыщенного пара над раствором (при $T = \text{const}$).

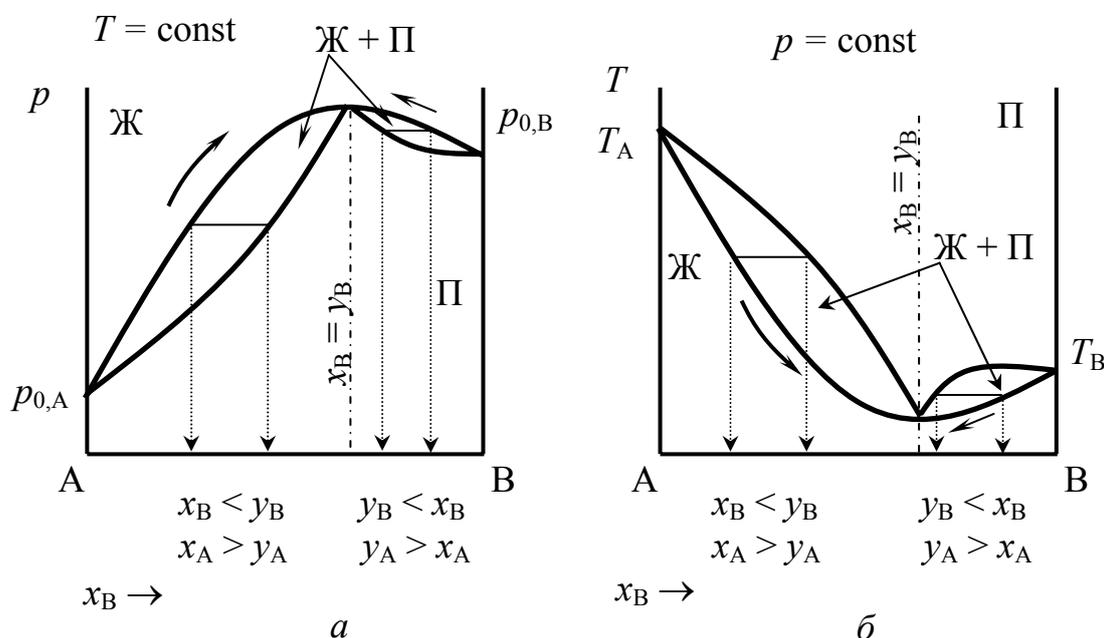


Рис. 2.4. Иллюстрация законов Коновалова на изотермической (а) и изобарической (б) диаграммах состояния «жидкость – пар» двухкомпонентной системы с положительными отклонениями от идеальности

Для азеотропных точек на диаграмме состояния справедлив 2-й закон Коновалова: в точках экстремума (максимума или минимума) общего давления насыщенного пара над раствором (при $T = \text{const}$) или температуры кипения раствора (при $p = \text{const}$) составы находящихся в равновесии жидкой и парообразной фаз совпадают.

Математическое выражение 2-го закона Коновалова имеет вид

$$x_B = y_B, \quad x_A = y_A. \quad (2.18)$$

Поскольку 2-й закон Коновалова, по сути, является уравнением связи, наложенным на систему в азеотропной точке, число независимых компонентов в этом случае отличается от числа составляющих систему веществ (компонентов). В данном случае число компонентов равно двум ($s = 2$, вещества А и В), число уравнений связи равно единице ($q = 1$ (2.18)), откуда $k = s - q = 2 - 1 = 1$, и правило фаз Гиббса имеет вид: $f = k - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$, т. е. в азеотропной точке система *инвариантна*. Таким образом, в азеотропной точке нельзя изменить ни один из параметров без изменения числа фаз в системе. Иначе говоря, в азеотропной точке система ведет себя как однокомпонентная, т. е. как чистое вещество, кипящее без разложения.

В связи с тем, что в азеотропной точке составы находящихся в равновесии насыщенного пара и жидкости одинаковы, такие смеси (называемые азеотропными) нельзя разделить при помощи перегонки.

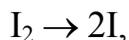
3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

3.1. Основной постулат химической кинетики

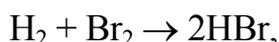
Химическая кинетика – раздел физической химии, в котором химические превращения веществ изучаются как процессы, протекающие во времени, исследуются закономерности, определяющие скорости и механизмы этих превращений. Одной из основных задач химической кинетики является определение условий, при которых термодинамически возможные реакции будут протекать с необходимой скоростью. Практическая ценность кинетических параметров заключается в том, что с их помощью можно оптимизировать существующие и разрабатывать новые технологические процессы.

В зависимости от фазового состояния системы, в которой протекает химическая реакция, различают гомогенные (гомофазные) и гетерогенные (гетерофазные) процессы (реакции). *Гомогенные реакции* протекают в одной фазе, их можно разделить на *газофазные* (протекающие внутри газовой фазы) и *жидкофазные* (протекающие внутри жидкой фазы). К *гетерогенным* относятся процессы (реакции), протекающие на границе раздела двух (и более) фаз, например, на границах раздела фаз «газ – твердое», «жидкость – жидкость», «жидкость – твердое». Ниже мы ограничимся рассмотрением только гомогенных реакций (процессов).

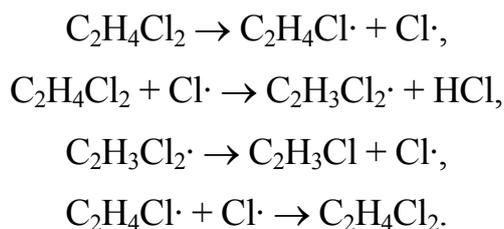
Различают простые (элементарные) и сложные реакции. *Простая реакция* состоит из однотипных элементарных актов, т. е. представляет собой одностадийный химический процесс превращения исходных веществ непосредственно в продукты реакции:



Сложные реакции – это многостадийные процессы, состоящие из нескольких простых реакций – элементарных стадий. Последовательность элементарных стадий представляет собой *схему*, или *механизм реакции*. Примерами сложных являются реакции:



последняя из которых протекает по свободнорадикальному механизму:



Для простых реакций (элементарных стадий) применимо понятие *молекулярности*, определяемой числом частиц (молекул, атомов, ионов), принимающих участие в элементарном акте химической реакции. Другими словами, молекулярность показывает количество частиц, одновременное столкновение которых может привести к химическому превращению. Элементарные реакции с участием одной, двух и трех частиц (молекул) называют соответственно *моно-*, *би-* и *тримолекулярными*. Вероятность одновременного столкновения четырех и более частиц исчезающе мала, поэтому реакции с молекулярностью большей, чем три, в природе не встречаются.

К мономолекулярным реакциям относятся реакции разложения и перегруппировки; кроме того, по мономолекулярному механизму протекают многие полиморфные превращения в твердых телах. К бимолекулярным (реже – к тримолекулярным) реакциям относятся реакции присоединения, замещения, обмена, протекающие как в газовой, так и в жидкой фазе. Для сложных реакций понятие молекулярности в целом не имеет смысла, но можно говорить о молекулярности каждой отдельной стадии сложной реакции.

Одним из важнейших понятий в химической кинетике является *скорость реакции*. Скорость химической реакции по i -му компоненту определяется изменением количества молей реагирующих частиц этого компонента в единицу времени:

$$w_i = \pm \frac{dn_i}{dt}, [w_i] = \text{моль} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (3.1)$$

Скорость химической реакции – положительная величина ($w_i > 0$), поэтому если за ходом реакции следят по изменению количества исходного реагента ($dn_i / dt < 0$), то в уравнении (3.1) ставится знак «–», а если по концентрации продуктов ($dn_i / dt > 0$), то знак «+».

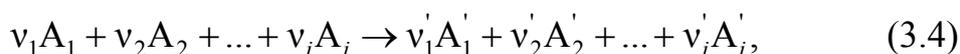
Определяемая выражением (3.1) скорость химической реакции является экстенсивным параметром (зависящим от размера системы), поэтому на практике для удобства скорость гомогенной реакции относят к единице объема (V) реакционной среды (3.2), а гетерогенной – к единице площади (S) поверхности раздела фаз, на которой протекает эта реакция (3.3):

$$w_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \pm \frac{dC_i}{dt}, [w_i] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (3.2)$$

$$w_i = \pm \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt}, [w_i] = \text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (3.3)$$

В уравнениях (3.1)–(3.3) время выражено в соответствии с СИ в секундах, хотя на практике для удобства расчетов выбирают размерность времени, отвечающую реальной скорости протекания реакции (секунды, миллисекунды и наносекунды – для быстропротекающих реакций; минуты и часы – для реакций, протекающих с меньшей скоростью; дни, месяцы и годы – для медленных реакций).

Для гомогенной реакции, протекающей с участием нескольких веществ:

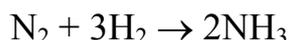


скорость реакции, определенная по изменению концентрации одного вещества, в общем случае (если стехиометрические коэффициенты участников реакции различны ($v_1 \neq v_2 \neq \dots \neq v'_1 \neq v'_2 \neq \dots$)) не равна скорости реакции, установленной по изменению концентрации другого реагента:

$$w_{A_1} \neq w_{A_2} \neq \dots \neq w_{A'_1} \neq w_{A'_2} \neq \dots,$$

поскольку различны изменения концентрации различных реагентов за один и тот же промежуток времени.

Так, например, для реакции образования аммиака:



уменьшение концентрации водорода втрое превышает уменьшение концентрации азота и в полтора раза – увеличение концентрации аммиака.

Чтобы обойти кажущееся несогласие, вводят понятие *скорости реакции в целом*, равной отношению скорости реакции по веществу к стехиометрическому коэффициенту, стоящему перед этим веществом в уравнении химической реакции:

$$w = \frac{1}{v_i} w_i = \pm \frac{1}{v_i} \frac{dC_i}{dt}. \quad (3.5)$$

Скорость реакции в целом через скорости этой же реакции по веществам выражается следующим образом:

$$w = -\frac{1}{\nu_1} \frac{dC_{A_1}}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{dC_{A_2}}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu_1'} \frac{dC_{A_1'}}{dt} = \frac{1}{\nu_2'} \frac{dC_{A_2'}}{dt} = \dots,$$

$$w = \frac{1}{\nu_1} w_{A_1} = \frac{1}{\nu_2} w_{A_2} = \dots = \frac{1}{\nu_1'} w_{A_1'} = \frac{1}{\nu_2'} w_{A_2'} = \dots$$

Для реакции синтеза аммиака получаем:

$$w_{N_2} = -\frac{dC_{N_2}}{dt}, \quad w_{H_2} = -\frac{dC_{H_2}}{dt}, \quad w_{NH_3} = \frac{dC_{NH_3}}{dt},$$

и с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции:

$$w = \frac{1}{3} w_{H_2} = \frac{1}{2} w_{NH_3} = \frac{1}{1} w_{N_2}.$$

Скорость реакции в целом (w) не зависит от того, по какому веществу она рассчитана, и равна скорости реакции по веществу (w_i) только в случае, если соответствующий стехиометрический коэффициент равен единице ($\nu_i = 1$).

В общем случае гомогенные химические реакции являются обратимыми, т. е. протекают одновременно в двух направлениях (прямом и обратном). При этом скорость реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакций. Если скорость прямой реакции намного больше скорости обратной реакции (или наоборот), то такие реакции можно практически рассматривать как необратимые (односторонние). Изучением таких простых реакций мы и займемся в дальнейшем.

Согласно *основному постулату химической кинетики*, называемому также *законом действующих масс*, или *законом Гульдберга – Вааге*, скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих концентраций реагентов, возведенных в некоторые степени. Постулат вытекает из очевидного предположения, что реагируют те молекулы, которые сталкиваются, число же столкновений (соответственно, и скорость реакции) зависит от концентрации этих молекул. Для реакции (3.4) основной постулат химической кинетики записывается в виде

$$w = k C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \dots C_{A_i}^{n_i}, \quad (3.6)$$

где k – константа скорости химической реакции; $C_{A_1}, C_{A_2}, \dots, C_{A_i}$ – текущие концентрации реагентов A_1, A_2, \dots, A_i ; n_1, n_2, \dots, n_i – частные порядки реакции по веществам A_1, A_2, \dots, A_i .

Частные порядки реакции могут быть целыми и дробными, положительными и отрицательными (а также равными нулю), в общем случае величина частного порядка по веществу не равна стехиометрическому коэффициенту перед этим веществом в уравнении реакции. Равенство $\nu_i = n_i$ наблюдается в том и только в том случае, если уравнение реакции записано в соответствии с ее механизмом (молекулярностью). Сумма частных порядков реакции называется *общим (полным) порядком* реакции:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i. \quad (3.7)$$

Порядок простой (элементарной) химической реакции соответствует ее молекулярности (при этом речь идет как об общем (полном), так и о частных порядках реакции). Так, порядок простых мономолекулярных реакций равен единице, бимолекулярных – двум.

Выражая из (3.6) константу скорости химической реакции:

$$k = \frac{w}{C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \dots C_{A_i}^{n_i}}, \quad [k] = \frac{[w]}{[C]^n}, \quad (3.8)$$

легко установить физический смысл k . Из (3.8) следует, что константа скорости химической реакции численно равна скорости этой реакции, если текущие концентрации всех участников химической реакции равны единице. Вследствие этого константу скорости иногда называют *удельной скоростью* химической реакции.

Из (3.8) следует, что размерность константы скорости химической реакции связана с размерностями w и C . Если выражать время в секундах, а концентрацию реагентов – моль \cdot л⁻¹, то оказывается, что:

$$[k] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]^{1-n} \cdot \text{с}^{-1}$$

или в общем случае:

$$[k] = [\text{концентрация}]^{1-n} \cdot [\text{время}]^{-1}.$$

Как видно, размерность константы скорости реакции зависит от порядка реакции n , поэтому константы скоростей реакций различных порядков (имеющие различную размерность) сравнивать не имеет смысла. Скорости же реакций различного порядка имеют одинаковую размерность и их можно сопоставлять.

Скорость гомогенной химической реакции зависит от природы и концентраций (парциальных давлений) участников реакции, температуры, давления (для газофазных реакций, для жидкофазных зависимость выражена слабо ввиду того, что сжимаемость жидкостей

очень мала), наличия катализатора (или ингибитора) и ряда других факторов (например, природы растворителя – для реакций, протекающих в растворах).

Катализатором называется вещество, значительно повышающее, а *ингибитором* – значительно понижающее скорость химической реакции. Иначе говоря, катализатор ускоряет, а ингибитор замедляет химическую реакцию. При этом ни катализатор, ни ингибитор в ходе химической реакции не изменяются и после проведения реакции могут быть извлечены из реакционной системы для дальнейшего использования.

Константа скорости химической реакции не зависит от концентраций (парциальных давлений) участников реакции (см. (3.8) и ниже), но зависит от всех остальных параметров, влияющих на скорость химической реакции.

Как упоминалось выше, численные значения скорости и константы скорости химической реакции зависят от того, в чем выражены время и концентрации (парциальные давления) участников реакции.

Совмещая уравнения (3.5) и (3.6), получим формулу

$$\pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_{A_i}}{dt} = w = k C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \dots C_{A_i}^{n_i}, \quad (3.9)$$

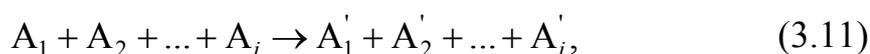
которая чаще выражается через скорость убыли концентрации исходного реагента и, в случае $\nu_i = 1$, имеет следующий вид:

$$-\frac{dC_{A_i}}{dt} = k C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \dots C_{A_i}^{n_i}. \quad (3.10)$$

Уравнение (3.10) называют *кинетическим уравнением* необратимой реакции *в дифференциальной форме*, или *дифференциальной формой записи кинетического уравнения* необратимой реакции.

3.2. Применение основного постулата химической кинетики к необратимым реакциям

Реакции характеризуют кинетическим уравнением, с помощью которого можно рассчитать значение константы скорости химической реакции, а также концентрации участников реакции в любой момент времени. Рассмотрим применение выражения (3.10) к реакциям типа



в которых стехиометрические коэффициенты для всех реагирующих веществ равны единице. В этом случае $w_i = w$, т. е. скорости реакции по различным компонентам равны скорости реакции в целом. Кроме того, далее мы будем изучать протекание реакции при условии:

$$C_{0,A_1} = C_{0,A_2} = \dots = C_{0,A_i} = C_{0,A}, \quad (3.12)$$

т. е. в случае, когда начальные концентрации всех исходных реагентов одинаковы и при $V = \text{const}$ (естественно, что и текущие концентрации всех исходных реагентов при этом также будут одинаковы).

Необратимые реакции 1-го порядка. Дифференциальная форма записи кинетического уравнения для необратимой (односторонней) реакции первого порядка ($n = 1$) типа $A \rightarrow B$ имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^1 = k_1 C_A, \quad (3.13)$$

где k_1 – константа скорости необратимой реакции 1-го порядка.

Разделяя в уравнении (3.13) переменные и интегрируя его в пределах от $t = 0$ до $t = t$ по времени (и от $C_A = C_{0,A}$ до $C_A = C_A$ по концентрации):

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

получим кинетическое уравнение для необратимой реакции 1-го порядка в интегральной форме:

$$\ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = k_1 t, \quad (3.14)$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - \alpha_A}, \quad (3.15)$$

где $\alpha_A = \frac{\Delta C_A}{C_{0,A}} = \frac{C_{0,A} - C_A}{C_{0,A}}$ – степень превращения исходного реагента (вещества А).

Основное удобство формулы (3.15) состоит в том, что с ее помощью можно описывать кинетику необратимой реакции 1-го порядка в случае, когда концентрация исходного реагента А неизвестна.

Константа k_1 имеет размерность $[k_1] = [\text{время}^{-1}]$, при этом, если время измеряется в минутах, то $[k_1] = [\text{мин}^{-1}]$.

Важной кинетической характеристикой химической реакции является *время (период) полупревращения*, или *время (период) полураспада* $\tau_{0,5}$ данного исходного вещества, т. е. время, в течение которого концентрация исходного вещества уменьшается в 2 раза (время, за которое превращается половина исходного вещества). Таким образом, если $t = \tau_{0,5}$, то $C_A = C_{0,A} / 2$. Подставляя это в уравнение (3.15), получим формулу для расчета времени полупревращения $\tau_{0,5}$ необратимой реакции 1-го порядка:

$$\tau_{0,5} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1}. \quad (3.16)$$

Как видно из (3.16), величина периода полупревращения $\tau_{0,5}$ для необратимой реакции 1-го порядка ($n = 1$) не зависит от начальной концентрации исходного реагента $C_{0,A}$.

Помимо времени полупревращения ($\tau_{0,5}$), при описании кинетики химических реакций используют еще ряд так называемых *характеристических времен*, или времен частичного прореагирования τ_α , т. е. времен, за которые реакция проходит на определенную глубину (достигает определенной степени превращения исходного реагента – α_A , если исходный реагент – вещество А). В случае необратимой реакции 1-го порядка эти времена связаны с константой скорости реакции простыми соотношениями:

$$\tau_{0,25} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1 - 0,25} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{4}{3},$$

$$\tau_{0,99} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1 - 0,99} = \frac{1}{k_1} \ln 100 \text{ и т. д.}$$

Необратимые реакции 2-го порядка. Для необратимой (односторонней) реакции второго порядка ($n = 2$) типа $2A \rightarrow B$ или $A + B \rightarrow D$ при условии равенства начальных концентраций исходных реагентов А и В ($C_{0,A} = C_{0,B}$) кинетическое уравнение в дифференциальной форме имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2, \quad (3.17)$$

где k_2 – константа скорости необратимой реакции 2-го порядка.

Разделяя переменные и интегрируя это выражение в пределах от $t = 0$ до $t = t$ по времени (и от $C_A = C_{0,A}$ до $C_A = C_A$ по концентрации):

$$-\int_{C_{0,A}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = \int_0^t k_2 dt = k_2 \int_0^t dt,$$

получим кинетическое уравнение для необратимой реакции 2-го порядка в интегральной форме:

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{0,A}} + k_2 t, \quad (3.18)$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0,A}} \right) = \frac{1}{t} \frac{C_{0,A} - C_A}{C_A C_{0,A}}. \quad (3.19)$$

Размерность константы скорости реакции 2-го порядка $[k_2] = [\text{концентрация}]^{-1} \cdot [\text{время}]^{-1}$; если концентрация имеет размерность моль \cdot л⁻¹, а время – мин, то $[k_2] = [\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{мин}^{-1}]$.

Выражение для периода полупревращения необратимой реакции 2-го порядка имеет вид

$$\tau_{0,5} = \frac{1}{C_{0,A} k_2}, \quad (3.20)$$

т. е. в данном случае период полупревращения $\tau_{0,5}$ уменьшается при увеличении начальной концентрации исходного реагента $C_{0,A}$.

Необратимые реакции 3-го порядка. Дифференциальная форма записи кинетического уравнения для необратимой (односторонней) реакции третьего порядка ($n = 3$) типа $3A \rightarrow E$ либо $A + B + D \rightarrow E + F$ при условии равенства начальных концентраций исходных реагентов ($C_{0,A} = C_{0,B} = C_{0,D}$) имеет следующий вид:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_A^3, \quad (3.21)$$

где k_3 – константа скорости необратимой реакции 3-го порядка.

Разделяя в уравнении (3.21) переменные и интегрируя это выражение в пределах от $t = 0$ до $t = t$ по времени (и от $C_A = C_{0,A}$ до $C_A = C_A$ по концентрации):

$$-\int_{C_{0,A}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^3} = \int_0^t k_3 dt = k_3 \int_0^t dt,$$

получим кинетическое уравнение для необратимой реакции 3-го порядка в интегральной форме:

$$\frac{1}{C_A^2} = \frac{1}{C_{0,A}^2} + 2k_3t, \quad (3.22)$$

$$k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{0,A}^2} \right) = \frac{1}{2t} \frac{C_{0,A}^2 - C_A^2}{C_A^2 C_{0,A}^2}. \quad (3.23)$$

В данном случае размерность константы скорости $[k_3] = [\text{концентрация}]^{-2} \cdot [\text{время}]^{-1}$; если концентрация имеет размерность моль \cdot л⁻¹, а время – мин, то $[k_3] = [\text{моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{мин}^{-1}]$.

Выражение для периода полупревращения необратимой (одно-сторонней) реакции 3-го порядка имеет вид

$$\tau_{0,5} = \frac{3}{2} \frac{1}{C_{0,A}^2 k_3}, \quad (3.24)$$

т. е. при $n = 3$ величина периода полупревращения $\tau_{0,5}$ уменьшается при увеличении начальной концентрации исходного реагента $C_{0,A}$, причем это уменьшение выражено сильнее, чем для $n = 2$.

3.3. Зависимость скорости и константы скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации химической реакции

Из экспериментальных данных известно, что скорость большинства химических реакций увеличивается с ростом температуры. Анализ уравнения (3.6) для скорости химической реакции указывает на то, что изменение скорости реакции может быть обусловлено изменением константы скорости, концентраций участников реакции и порядка реакции. Концентрации реагентов обычно мало изменяются при изменении температуры, изменение порядка реакции под влиянием температуры – явление достаточно редкое. Поэтому в химической кинетике изменение скорости реакции под влиянием температуры связывают обычно с изменением константы скорости реакции.

Согласно эмпирическому правилу Вант-Гоффа, при повышении температуры на 10°C (10 К) (в области температур, близких к комнатной) скорость (и константа скорости) химической реакции увеличивается в 2–4 раза:

$$\frac{w_{T+10}}{w_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2-4 = \gamma, \quad (3.25)$$

где γ – температурный коэффициент скорости (или константы скорости) химической реакции, иначе называемый температурным коэффициентом Вант-Гоффа.

Правило Вант-Гоффа является приближенным, оно выполняется не для всех реакций и не соблюдается при высоких температурах (коэффициент γ уменьшается с ростом температуры). Более точную зависимость скорости (и константы скорости) химической реакции от температуры выражает *уравнение Аррениуса*, интегральные формы записи которого имеют вид

$$k = Ae^{\frac{-E_A}{RT}}, \quad (3.26)$$

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (3.27)$$

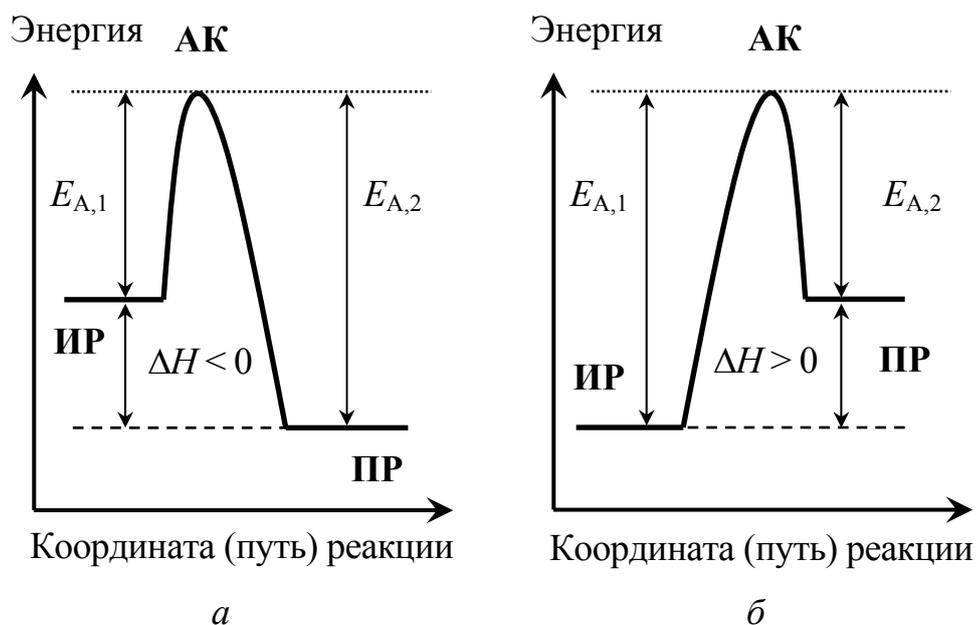
где k – константа скорости химической реакции; A – предэкспоненциальный множитель, имеющий ту же размерность, что и константа скорости реакции (в зависимости от порядка реакции n); E_A – энергия активации химической реакции, Дж · моль⁻¹; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹.

Энергия активации E_A представляет собой минимальную избыточную энергию по сравнению со средней кинетической энергией молекул при данной температуре (в расчете на 1 моль), которой должны обладать реагирующие молекулы, чтобы столкновение между ними привело к химической реакции, т. е. к превращению молекул исходных реагентов в молекулы продуктов реакции. Данное определение имеет смысл только для простых реакций. В случае сложных реакций, протекающих в несколько стадий, энергия активации имеет указанный смысл только для отдельных стадий.

Физический смысл энергии активации можно объяснить при помощи схем изменения энергии системы при переходе ее из начального (исходные реагенты) в конечное (продукты реакции) состояние. Примеры таких схем приведены на рисунке. Согласно современным теориям химической кинетики, превращение исходных реагентов (ИР) в продукты реакции (ПР) протекает через промежуточное состояние, называемое активированным комплексом (АК). В этом состоянии (АК) энергия системы максимальна.

Рассмотрим подробнее схемы, изображенные на рисунке. Для того чтобы прошла прямая реакция, молекулы реагирующих веществ должны преодолеть энергетический барьер, т. е. перейти от состояния

ИР к ПР через активированный комплекс (АК). Для этого молекулы должны обладать избытком энергии $E_{A,1}$, который, согласно данному выше определению, представляет собой энергию активации прямой реакции (рисунок). Для протекания обратной реакции, т. е. перехода веществ из состояния ПР в ИР, молекулы ПР также должны преодолеть энергетический барьер $E_{A,2}$, представляющий собой, очевидно, энергию активации обратной реакции.



К определению физического смысла энергии активации (E_A), а также взаимосвязи энергий активации прямой ($E_{A,1}$) и обратной ($E_{A,2}$) реакций с тепловым эффектом (ΔH) экзо- (*a*) и эндотермической (*б*) реакций:
ИР – исходные реагенты; ПР – продукты реакции;
АК – активированный комплекс

Разность между суммой энергий продуктов реакции (ПР) и суммой энергий исходных реагентов (ИР) при $p = \text{const}$ представляет собой тепловой эффект химической реакции, которая протекает экзотермически ($\Delta H < 0$), если в ходе реакции энергия веществ уменьшается (рисунок, *a*) или эндотермически ($\Delta H > 0$), если в ходе реакции энергия веществ увеличивается (рисунок, *б*).

Как видно из рисунка, между энергиями активации прямой ($E_{A,1}$) и обратной ($E_{A,2}$) реакций и между тепловым эффектом химической реакции (ΔH) имеется простая связь:

$$\Delta H = E_{A,1} - E_{A,2}, \quad (3.28)$$

т. е. тепловой эффект химической реакции представляет собой разность между энергиями активации прямой и обратной реакций. В случае экзотермических реакций $\Delta H < 0$ и $E_{A,1} < E_{A,2}$, т. е. энергия активации прямой реакции меньше, чем обратной (иначе говоря, прямая реакция протекает с меньшими энергетическими затруднениями, нежели обратная). Для эндотермических реакций ($\Delta H > 0$) ситуация противоположна: $E_{A,1} > E_{A,2}$, т. е. энергия активации прямой реакции больше, чем обратной (иначе говоря, прямая реакция протекает с большими, чем обратная, энергетическими затруднениями).

Уравнение (3.28) имеет глубокий физический смысл, поскольку связывает термодинамические параметры – тепловой эффект химической реакции ΔH – с кинетическими – энергиями активации химических реакций. Таким образом, формула (3.28) представляет собой один из многочисленных мостиков, соединяющих химическую термодинамику с химической кинетикой.

Экспериментально энергии активации химической реакции определяют, подставляя в уравнение (3.27) значения констант скорости химической реакции k_{T_1} и k_{T_2} при двух различных температурах (T_1 и T_2). Преобразовав уравнение (3.27) в (3.29):

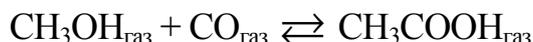
$$k_{T_3} = k_{T_1} \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) \right],$$

$$k_{T_3} = k_{T_1} \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{T_3 - T_1}{T_1 T_3} \right) \right],$$
(3.29)

с его помощью можно рассчитать константу скорости химической реакции k_{T_3} при температуре T_3 , для чего необходимо знать величину E_A , а также значение k_{T_1} при любой температуре T_1 .

4. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Химическая реакция



протекает при температуре $T = 800$ К. Начальные парциальные давления реагентов равны соответственно: $p_{0,\text{CH}_3\text{OH}} = 0,45$ атм, $p_{0,\text{CO}} = 0,45$ атм, $p_{0,\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,10$ атм.

Необходимо:

1. Рассчитать тепловой эффект реакции (ΔH_T°), изменение энтропии (ΔS_T°) и стандартное изменение энергии Гиббса (ΔG_T°) в ходе химической реакции, а также значения констант равновесия K_p и K_C химической реакции. При расчетах принять, что теплоемкости участников химической реакции не зависят от температуры и равны стандартным молярным изобарным теплоемкостям $c_{p,298}^\circ$, а участвующие в реакции газы можно считать идеальными.

2. Рассчитав значение ΔG_T данной реакции, сделать вывод о направлении ее самопроизвольного протекания при температуре T и заданных начальных парциальных давлениях реагентов.

3. Определить, как будет влиять на величину равновесного выхода продуктов реакции: а) увеличение общего давления; б) повышение температуры; в) увеличение парциальных давлений исходных газообразных реагентов (при $V = \text{const}$).

Решение. Выписываем из таблицы в приложении или из табл. 44 справочника [5] стандартные значения теплот образования веществ, молярных энтропий и молярных изобарных теплоемкостей веществ, участвующих в реакции.

Вещество	$\text{CH}_3\text{OH}_{\text{газ}}$	$\text{CO}_{\text{газ}}$	$\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{газ}}$
$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж · моль ⁻¹	-110,53	-201,00	-434,84
S_{298}° , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	239,76	197,55	282,5
$c_{p,298}^\circ$, Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	29,14	44,13	66,5

1. При помощи уравнений (1.23)–(1.25) рассчитываем значения соответственно ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и $\Delta c_{p,298}^\circ$ исследуемой реакции:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^{\circ} &= 1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{газ}}}^{\circ} - (1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{CH}_3\text{OH}_{\text{газ}}}^{\circ} + 1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{CO}_{\text{газ}}}^{\circ}) = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot (-434,84 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) - (1 \text{ моль} \cdot (-110,53 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + \\ &\quad + 1 \text{ моль} \cdot (-201,00 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1})) = -123\,310 \text{ Дж};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^{\circ} &= 1 \cdot S_{298,\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{газ}}}^{\circ} - (1 \cdot S_{298,\text{CH}_3\text{OH}_{\text{газ}}}^{\circ} + 1 \cdot S_{298,\text{CO}_{\text{газ}}}^{\circ}) = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot 282,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль} \cdot \text{K}^{-1} - (1 \text{ моль} \cdot 239,76 \text{ Дж} \cdot \text{моль} \cdot \text{K}^{-1} + \\ &\quad + 1 \text{ моль} \cdot 197,55 \text{ Дж} \cdot \text{моль} \cdot \text{K}^{-1}) = -154,81 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta c_{p,298}^{\circ} &= 1 \cdot c_{p,298,\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{газ}}}^{\circ} - (1 \cdot c_{p,298,\text{CH}_3\text{OH}_{\text{газ}}}^{\circ} + 1 \cdot c_{p,298,\text{CO}_{\text{газ}}}^{\circ}) = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot 66,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль} \cdot \text{K}^{-1} - (1 \text{ моль} \cdot 29,14 \text{ Дж} \cdot \text{моль} \cdot \text{K}^{-1} + \\ &\quad + 1 \text{ моль} \cdot 44,13 \text{ Дж} \cdot \text{моль} \cdot \text{K}^{-1}) = -6,77 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}.\end{aligned}$$

С помощью формул (1.21) и (1.22) вычисляем значения соответственно ΔH_{800}° и ΔS_{800}° исследуемой реакции:

$$\begin{aligned}\Delta H_{800}^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta c_{p,298}^{\circ} (T - 298) = -123\,310 \text{ Дж} + \\ &+ (-6,77 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot (800 \text{ К} - 298 \text{ К}) = -126\,708,5 \text{ Дж};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{800}^{\circ} &= \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta c_{p,298}^{\circ} \ln \frac{T}{298} = -154,81 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} - \\ &- 6,77 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \ln \frac{800 \text{ К}}{298 \text{ К}} = -161,50 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}.\end{aligned}$$

Используя уравнение (1.20), определяем значение ΔG_{800}° :

$$\begin{aligned}\Delta G_{800}^{\circ} &= \Delta H_{800}^{\circ} - T \Delta S_{800}^{\circ} = -126\,708,5 \text{ Дж} - \\ &- 800 \text{ К} \cdot (-161,50 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}) = 2491,5 \text{ Дж}.\end{aligned}$$

По соотношению (1.26) находим величину $K_{p,800}$:

$$\begin{aligned}\ln K_{p,800} &= -\frac{\Delta G_{800}^{\circ}}{RT} = -\frac{2491,5 \text{ Дж}}{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 800 \text{ К}} = -0,375, \\ K_{p,800} &= 0,687 \text{ (атм}^{-1}\text{)}.\end{aligned}$$

По формуле (1.13) вычисляем значение $K_{C,800}$:

$$K_{C,800} = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta v}} = \frac{0,687 \text{ (атм}^{-1}\text{)}}{(0,082 \text{ (л} \cdot \text{атм} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)} \cdot 800 \text{ (К)})^{-1}} = 45,067 \text{ (л/моль)}.$$

2. При помощи уравнения (1.16) рассчитываем изменение энергии Гиббса химической реакции при температуре 800 К и заданных начальных парциальных давлениях реагентов:

$$\Delta G_T = \Delta G_{800}^\circ + RT \ln \frac{P_{0,\text{CH}_3\text{COOH}}}{P_{0,\text{CH}_3\text{OH}} P_{0,\text{CO}}} =$$

$$= 2491,5 \text{ Дж} + 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 800 \text{ К} \cdot \ln \frac{0,10 \text{ атм}}{0,45 \text{ атм} \cdot 0,45 \text{ атм}} = 2201,4 \text{ Дж}.$$

Поскольку $\Delta G_T < 0$, можно заключить, что при заданных условиях реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении.

3. Обсудим влияние различных факторов на величину равновесного выхода продукта реакции:

а) в соответствии с принципом Ле Шателье на увеличение давления при $T = \text{const}$ система стремится отреагировать уменьшением объема; обсуждаемая реакция протекает с уменьшением объема ($\Delta \nu < 0$), поэтому при повышении общего давления равновесие в системе будет смещаться в сторону продуктов реакции: величина равновесного выхода продукта реакции будет увеличиваться;

б) согласно принципу Ле Шателье, при возрастании температуры в системе должен усиливаться процесс, сопровождающийся поглощением тепла; прямая реакция является экзотермической ($\Delta H < 0$), следовательно, эндотермической ($\Delta H > 0$) является обратная реакция; таким образом, с ростом температуры равновесие в системе будет смещаться в сторону образования исходных реагентов: величина равновесного выхода продукта реакции будет уменьшаться;

в) при добавлении к системе какого-либо участника реакции, по принципу Ле Шателье, равновесие в системе сместится в сторону реакции, снижающей эффект от этого воздействия; таким образом, увеличение парциальных давлений исходных реагентов (при $V = \text{const}$) приведет к смещению положения равновесия в сторону образования продуктов реакции: равновесный выход продукта реакции увеличится.

Задача 2. Используя изобарическую диаграмму «температура – состав» ($p = 1 \text{ атм}$) двухкомпонентной системы А – В (рисунок), необходимо:

1. Нанести на диаграмму состояния фигуративную точку, соответствующую системе, состоящей из 4 моль вещества А и 16 моль вещества В, нагретой до температуры 350 К.

2. Определить: а) число фаз, находящихся в равновесии в системе, составы этих фаз и их количества (моль); б) количество вещества А (моль), которое находится в каждой из фаз при заданных условиях; в) число степеней свободы системы.

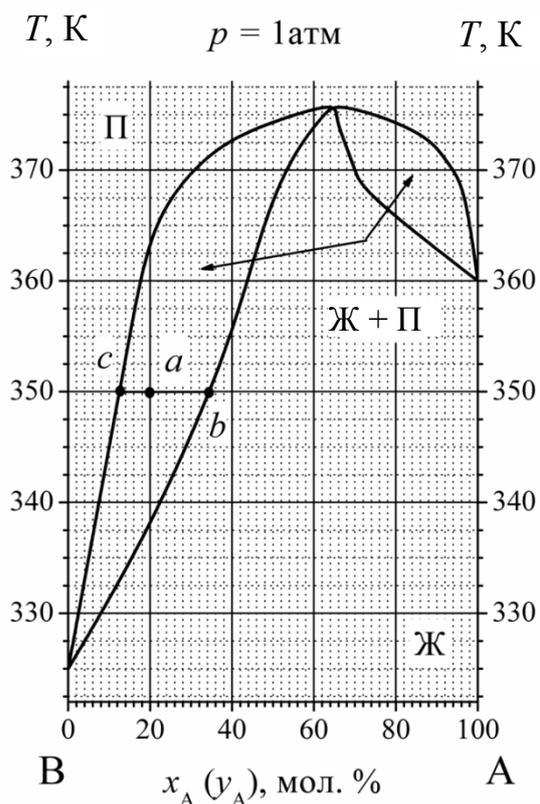
Решение. 1. Для нанесения фигуративной точки на диаграмму состояния при помощи формулы (2.11) устанавливаем состав системы:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \cdot 100\% = \frac{4 \text{ моль}}{4 \text{ моль} + 16 \text{ моль}} \cdot 100\% = 20 \text{ мол. \%}.$$

Находим на диаграмме положение фигуративной точки системы по точке пересечения изотермы $T = 350 \text{ К}$ и перпендикуляра к оси составов, проведенного из точки, которая соответствует 20 мол. % А. Обозначим фигуративную точку буквой *a* (рисунок).

2. Поскольку фигуративная точка лежит в области Ж + П, то система является гетерогенной и состоит из двух фаз – жидкого раствора

и насыщенного пара. Для определения составов этих фаз через точку *a* параллельно оси составов проводим отрезок до пересечения с линиями жидкости и пара. Получаем ноду *cab* (рисунок). Точки пересечения ноды с линиями пара и жидкости являются фазовыми точками соответственно пара (точка *c*) и жидкости (точка *b*). По точкам *c* и *b* определяем составы находящихся в равновесии фаз: в паре – 13 мол. % А и 87 мол. % В, в жидкости – 34 мол. % А и 66 мол. % В.



Изобарическая диаграмма состояния типа «жидкость – пар» двухкомпонентной системы А – В с максимумом температуры кипения

Для нахождения количеств фаз (моль), находящихся в равновесии, используем правило рычага (2.14). Вначале находим длины плеч рычага: плечо пара $l_{\text{п}} = ca = 20 - 13 = 7$, плечо жидкости $l_{\text{ж}} = ab = 34 - 20 = 14$. Составляем систему уравнений и решаем ее:

$$\begin{cases} n_{\text{ж}}l_{\text{ж}} = n_{\text{п}}l_{\text{п}}, \\ n_{\text{ж}} + n_{\text{п}} = n_0, \\ n_{\text{ж}} \cdot 14 = n_{\text{п}} \cdot 7, \\ n_{\text{ж}} + n_{\text{п}} = 20, \end{cases}$$

$$n_{\text{ж}} = 6,67 \text{ моль}, n_{\text{п}} = 13,33 \text{ моль}.$$

Определяем количества компонентов А и В в каждой из фаз:

$$n_{\text{А,ж}} = x_{\text{А,ж}}n_{\text{ж}} = 0,34 \text{ мол. \%} \cdot 6,67 \text{ моль} = 2,27 \text{ моль};$$

$$n_{\text{В,ж}} = x_{\text{В,ж}}n_{\text{ж}} = 0,66 \text{ мол. \%} \cdot 6,67 \text{ моль} = 4,40 \text{ моль};$$

$$n_{\text{А,п}} = y_{\text{А,п}}n_{\text{п}} = 0,13 \text{ мол. \%} \cdot 13,33 \text{ моль} = 1,73 \text{ моль};$$

$$n_{\text{В,п}} = y_{\text{В,п}}n_{\text{п}} = 0,87 \text{ мол. \%} \cdot 13,33 \text{ моль} = 11,60 \text{ моль}.$$

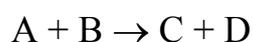
Сделаем проверку. Поскольку общее содержание компонента А в системе составляет 4 моль, то суммарное количество вещества А в жидкости и паре должно также быть равно 4 моль. Действительно, $n_{\text{А,ж}} + n_{\text{А,п}} = 2,27 \text{ моль} + 1,73 \text{ моль} = 4 \text{ моль}$.

Для расчета числа степеней свободы системы в точке *a* воспользуемся правилом фаз Гиббса в виде уравнения (2.10) (при $p = \text{const}$ и $n = 1$). Система состоит из двух фаз ($\Phi = 2$, Ж + П) и для полного описания ее свойств необходимо указать три параметра: температуру гетерогенного (двухфазного) равновесия (при заданном давлении), а также содержание одного из компонентов (например, А) в жидкости ($x_{\text{А}}$) и в паре ($y_{\text{А}}$). Отметим, что молярную долю другого компонента В в этих фазах дополнительно указывать нет необходимости, поскольку она может быть легко определена из соотношений: $x_{\text{А}} + x_{\text{В}} = 1$ ($y_{\text{А}} + y_{\text{В}} = 1$). Обсуждаемая система является двухкомпонентной ($k = 2$, компоненты А и В), поэтому:

$$f_a = k - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1,$$

т. е. система является моновариантной. Это означает, что для полного описания системы в точке *a* необходимо указать только один параметр, чтобы по известной диаграмме состояния определить значения двух других. Например, если известно содержание компонента А в жидкости ($x_{\text{А}}$) в двухфазной системе (Ж + П), то тем самым однозначно определяется содержание компонента А в паре ($y_{\text{А}}$), а также температура, при которой эти фазы находятся в равновесии.

Задача 3. Для необратимой реакции 2-го порядка:



значения констант скорости при температурах $T_1 = 600 \text{ К}$ и $T_2 = 800 \text{ К}$ составляют $k_1 = 2,13 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$, $k_2 = 7,13 \cdot 10^{-2} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$ соответственно. Начальные концентрации исходных реагентов А и В одинаковы и составляют: $C_{0,A} = C_{0,B} = 0,3 \text{ моль/л}$. Необходимо найти:

- 1) величину энергии активации E_A этой реакции;
- 2) значение константы скорости реакции при $T_3 = 700 \text{ К}$;
- 3) период полупревращения $\tau_{0,5}$ при $T_3 = 700 \text{ К}$;
- 4) величину степени превращения вещества А (α_A) через 90 мин после начала реакции, если реакцию проводить при температуре T_3 .

Решение. 1. Выразив из уравнения (3.27) энергию активации химической реакции E_A , по известным значениям k_1 и k_2 при температурах T_1 и T_2 рассчитываем ее значение:

$$E_A = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} =$$

$$= \frac{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 600 \text{ К} \cdot 800 \text{ К} \cdot \ln \frac{7,13 \cdot 10^{-2} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}}{2,13 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}}}{800 \text{ К} - 600 \text{ К}} =$$

$$= 115\,900 \text{ Дж/моль}.$$

2. При помощи формулы (3.29) по известным значениям E_A и константы скорости реакции k_1 при температуре T_1 вычисляем значение константы скорости реакции k_3 при температуре $T_3 = 700 \text{ К}$:

$$k_3 = k_1 \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{T_3 - T_1}{T_1 T_3} \right) \right] =$$

$$= 2,13 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)} \cdot \exp \left[\frac{115\,900 \text{ Дж/моль}}{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}} \cdot \frac{700 \text{ К} - 600 \text{ К}}{600 \text{ К} \cdot 700 \text{ К}} \right] =$$

$$= 5,89 \cdot 10^{-3} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}.$$

3. Воспользовавшись выражением (3.20), определяем период полупревращения исходного вещества для реакции второго порядка:

$$\tau_{0,5} = \frac{1}{C_{0,A} k_3} = \frac{1}{0,3 \text{ моль/л} \cdot 5,89 \cdot 10^{-3} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}} =$$

$$= 566 \text{ мин} = 9 \text{ ч } 26 \text{ мин}.$$

4. Выразив из уравнения (3.18) текущую концентрацию вещества А через время $t = 90$ мин после начала реакции, находим ее значение:

$$C_A = \frac{C_{0,A}}{1 + k_3 t C_{0,A}} = \frac{0,3 \text{ моль/л}}{1 + 5,89 \cdot 10^{-3} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)} \cdot 90 \text{ мин} \cdot 0,3 \text{ моль/л}} =$$
$$= 0,259 \text{ моль/л.}$$

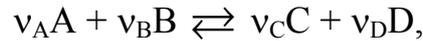
После этого, зная начальную ($C_{0,A}$) и текущую концентрации вещества А (C_A), рассчитываем величину степени превращения А (α_A) через 1,5 ч после начала исследуемой реакции при температуре 700 К:

$$\alpha_A = \frac{\Delta C_A}{C_{0,A}} = \frac{C_{0,A} - C_A}{C_{0,A}} = \frac{0,3 \text{ моль/л} - 0,259 \text{ моль/л}}{0,3 \text{ моль/л}} =$$
$$= 0,137 = 13,7 \text{ мол. \%}.$$

5. КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА

Задача 1

1. На основании справочных термодинамических данных (таблица в приложении) или табл. 44 справочника [5]) для химической реакции



протекающей при температуре T (табл. 5.1), рассчитать:

а) тепловой эффект реакции (ΔH_T°) и изменение энтропии в ходе химической реакции (ΔS_T°);

б) стандартное изменение энергии Гиббса (ΔG_T°);

в) значения констант равновесия K_p и K_C химической реакции.

При расчетах принять, что теплоемкости веществ – участников химической реакции не зависят от температуры и по величине равны стандартным молярным изобарным теплоемкостям $c_{p,298}^\circ$, а участвующие в реакции газы можно считать идеальными.

2. По уравнению изотермы химической реакции определить изменение энергии Гиббса данной реакции при температуре T , если начальные парциальные давления газообразных участников реакции А, В, С и D равны соответственно $p_{0,A}$, $p_{0,B}$, $p_{0,C}$, $p_{0,D}$, атм (табл. 5.2). Сделать вывод о направлении самопроизвольного протекания реакции.

3. Указать, как будет влиять на величину равновесного выхода продуктов реакции:

а) увеличение общего давления;

б) повышение температуры;

в) увеличение парциальных давлений исходных газообразных реагентов (при $V = \text{const}$).

Таблица 5.1

Исходные данные для задачи 1 (условие 1)

Вариант	Уравнение реакции $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$	T , К
1	2	3
1	$2\text{CO}_{\text{газ}} + \text{O}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2,\text{газ}}$	2800
2	$\text{CO}_{2,\text{газ}} + \text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CO}_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$	1000

Окончание табл. 5.1

1	2	3
3	$2\text{CO}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{\text{газ}} + \text{O}_{2,\text{газ}}$	2600
4	$\text{CO}_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CO}_{2,\text{газ}} + \text{H}_{2,\text{газ}}$	1150
5	$\text{CO}_{\text{газ}} + 3\text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CH}_{4,\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$	850
6	$\text{CH}_{4,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_{\text{графит}} + 2\text{H}_{2,\text{газ}}$	950
7	$\text{C}_{\text{графит}} + 2\text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CH}_{4,\text{газ}}$	1050
8	$\text{H}_{2,\text{газ}} + \text{I}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{\text{газ}}$	950
9	$2\text{HI}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{H}_{2,\text{газ}} + \text{I}_{2,\text{газ}}$	1200
10	$\text{C}_{\text{графит}} + \text{CO}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{\text{газ}}$	970
11	$2\text{CO}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_{\text{графит}} + \text{CO}_{2,\text{газ}}$	750
12	$\text{N}_2\text{O}_{4,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2,\text{газ}}$	500
13	$2\text{NO}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4,\text{газ}}$	400
14	$\text{Fe}_2\text{O}_{3,\text{тв}} + 3\text{CO}_{\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_{\text{тв}} + 3\text{CO}_{2,\text{газ}}$	1800
15	$\text{SO}_{2,\text{газ}} + \text{Cl}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_{2,\text{газ}}$	550
16	$\text{C}_2\text{H}_{2,\text{газ}} + \text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{4,\text{газ}}$	1200
17	$\text{CO}_{\text{газ}} + \text{Cl}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2,\text{газ}}$	750
18	$\text{PCl}_{5,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3,\text{газ}} + \text{Cl}_{2,\text{газ}}$	600
19	$\text{C}_2\text{H}_{6,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{H}_{2,\text{газ}} + \text{C}_2\text{H}_{4,\text{газ}}$	1100
20	$\text{C}_3\text{H}_{8,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{4,\text{газ}} + \text{CH}_{4,\text{газ}}$	600
21	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{4,\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$	400
22	$\text{C}_2\text{H}_4,\text{газ} + \text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6,\text{газ}$	1000
23	$\text{Fe}_2\text{O}_{3,\text{тв}} + \text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{FeO}_{\text{тв}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$	800
24	$\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{газ}} + \text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{газ}}$	600
25	$\text{CHCl}_3,\text{газ} + \text{Cl}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CCl}_4,\text{газ} + \text{HCl}_{\text{газ}}$	2000
26	$\text{CH}_4,\text{газ} + \text{Br}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Br}_{\text{газ}} + \text{HBr}_{\text{газ}}$	1550
27	$2\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{H}_{2,\text{газ}} + \text{O}_{2,\text{газ}}$	3500
28	$\text{N}_{2,\text{газ}} + 3\text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3,\text{газ}}$	650
29	$\text{O}_{2,\text{газ}} + 4\text{HCl}_{\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2,\text{газ}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$	800
30	$\text{Ag}_2\text{S}_{\text{тв}} + \text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{Ag}_{\text{тв}} + \text{H}_2\text{S}_{\text{газ}}$	750

Таблица 5.2

Исходные данные для задачи 1 (условие 2)

Вариант	Начальное давление $p_{0,i}$, атм			
	$p_{0,A}$	$p_{0,B}$	$p_{0,C}$	$p_{0,D}$
1	0,30	0,30	0,40	–
2	0,40	0,40	0,10	0,10
3	0,70	–	0,20	0,10
4	0,30	0,30	0,20	0,20
5	0,10	0,20	0,30	0,40
6	0,10	–	–	0,90
7	0,98	–	0,02	–
8	0,10	0,10	0,80	–
9	0,70	–	0,20	0,10
10	–	0,20	0,80	–
11	0,10	–	–	0,90
12	0,01	–	0,99	–
13	0,80	–	0,20	–
14	–	0,40	–	0,60
15	0,44	0,55	0,01	–
16	0,20	0,20	0,60	–
17	0,30	0,20	0,50	–
18	0,04	–	0,50	0,46
19	0,05	–	0,50	0,45
20	0,10	–	0,30	0,60
21	0,04	–	0,50	0,46
22	0,10	0,20	0,70	–
23	–	0,02	–	0,98
24	0,20	0,70	0,10	–
25	0,02	0,02	0,48	0,48
26	0,05	0,05	0,45	0,45
27	0,50	–	0,30	0,20
28	0,47	0,50	0,03	–
29	0,20	0,20	0,30	0,30
30	–	0,70	–	0,30

Задача 2

В табл. 5.3 приведены составы жидкости x_A , мол. %, и насыщенного пара y_A , мол. %, находящихся в равновесии в двухкомпонентной системе, состоящей из веществ А и В при различных температурах и постоянном давлении ($p = 1,013 \cdot 10^5$ Па).

1. Используя данные табл. 5.3, построить изобарическую ($p = \text{const}$) диаграмму состояния двухкомпонентной системы А – В в координатах «температура – состав» ($T - x$ -диаграмму).

Таблица 5.3

Исходные данные для задачи 2 (условие 1)

x_A , мол. %	y_A , мол. %	T , К	x_A , мол. %	y_A , мол. %	T , К
0	0,0	376,0	55	71,0	348,0
5	16,0	373,0	60	72,0	346,6
10	29,0	370,0	65	72,5	345,8
15	40,0	366,6	70	73,0	344,8
20	47,5	364,0	72	74,0	344,4
25	53,0	361,0	75	75,0	344,0
30	58,0	358,5	80	76,0	344,6
35	62,5	356,0	85	77,3	345,6
40	64,8	354,0	90	79,0	346,4
45	67,5	351,8	95	85,0	348,0
50	69,5	350,0	100	100,0	350,0

2. Нанести на диаграмму состояния фигуративную точку, соответствующую системе, состоящей из h моль вещества А и q моль вещества В, нагретой до температуры T (табл. 5.4). Определить в этой точке:

- а) число степеней свободы системы;
- б) число фаз, находящихся в равновесии в системе, составы этих фаз и их количества (моль);
- в) количество вещества А (моль), которое находится в каждой из фаз при заданных условиях.

3. Какая смесь называется азеотропной? Каковы температура и состав азеотропа? Сколько степеней свободы имеет азеотропная смесь при температуре азеотропа?

Таблица 5.4

Исходные данные для задачи 2 (условие 2)

Вариант	h , моль	q , моль	T , К	Вариант	h , моль	q , моль	T , К
1	2,0	18,0	372	17	12,0	8,0	350
2	3,0	12,0	370	18	9,0	6,0	348
3	4,0	12,0	368	19	6,5	3,5	350
4	3,0	7,0	366	20	11,0	9,0	352
5	2,5	7,5	364	21	9,0	11,0	354
6	8,0	12,0	362	22	4,5	5,5	356
7	4,0	6,0	360	23	5,5	4,5	356
8	15,0	15,0	360	24	16,5	13,5	358
9	2,0	3,0	358	25	3,5	6,5	360
10	8,0	8,0	358	26	9,0	11,0	360
11	6,0	9,0	356	27	7,0	13,0	362
12	7,5	7,5	356	28	4,5	5,5	362
13	12,0	12,0	354	29	7,0	13,0	364
14	6,0	4,0	354	30	2,5	7,5	366
15	7,0	7,0	352	31	5,0	15,0	368
16	9,0	6,0	352	32	3,0	17,0	370

Задача 3

В табл. 5.5 для некоторой необратимой гомогенной реакции



приведены значения константы скорости k_1 и k_2 при двух различных значениях температуры T_1 и T_2 . На основании этих данных необходимо выполнить следующие задания:

1) рассчитать энергию активации химической реакции, объяснить физический смысл этой величины;

2) найти значение константы скорости реакции при температуре T_3 (k_3), определить период полупревращения и степень превращения исходного вещества А (α_A) к моменту времени τ от начала реакции (табл. 5.5) при температуре T_3 . Начальная концентрация вещества А составляет $C_{0,A} = 0,5$ моль \cdot л $^{-1}$.

Порядок реакции равен n (табл. 5.5), размерность соответствующей константы скорости – $[k] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]^{1-n} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Таблица 5.5

Исходные данные для задачи 3

Вариант	T_1	k_1	T_2	k_2	T_3	n	τ , мин
1	300	$4,12 \cdot 10^{-3}$	500	23,6	400	2	5
2	350	$2,56 \cdot 10^{-4}$	650	12,2	500	3	10
3	400	$1,24 \cdot 10^{-4}$	600	0,258	500	3	15
4	450	$7,68 \cdot 10^{-3}$	550	1,12	500	2	20
5	500	$3,45 \cdot 10^{-3}$	550	0,0456	525	1	25
6	550	$2,46 \cdot 10^{-4}$	650	$5,64 \cdot 10^{-3}$	750	1	30
7	600	0,234	700	2,66	800	3	35
8	650	0,869	750	12,4	700	3	40
9	700	1,08	800	8,64	750	3	45
10	750	$3,45 \cdot 10^{-3}$	800	0,0112	770	1	50
11	800	0,268	850	0,765	820	3	55
12	850	$8,76 \cdot 10^{-3}$	870	0,0135	890	2	60
13	900	$7,54 \cdot 10^{-5}$	890	$3,12 \cdot 10^{-4}$	1100	1	5
14	950	$3,08 \cdot 10^{-3}$	960	$4,52 \cdot 10^{-3}$	1000	1	10
15	1000	0,268	1050	0,458	950	2	15
16	1050	1,24	1150	3,54	950	2	20
17	1100	12,4	1150	23,4	850	2	25
18	1150	23,5	1200	45,6	850	1	30
19	1200	56,8	1000	12,5	800	3	35
20	300	$6,02 \cdot 10^{-5}$	600	0,429	500	2	40
21	350	$1,83 \cdot 10^{-4}$	550	0,0587	450	1	45
22	400	$3,68 \cdot 10^{-3}$	500	0,102	450	1	50
23	450	0,0358	600	0,783	525	2	55
24	500	34,6	400	1,03	300	1	60
25	550	$4,37 \cdot 10^{-3}$	650	0,0463	750	2	5
26	600	12,3	650	28,6	700	3	10
27	650	0,125	700	0,458	750	3	15
28	700	48,5	500	0,136	550	2	20
29	750	98,3	700	12,4	650	3	25
30	800	102	600	3,26	500	2	30
31	850	358	800	79,3	650	2	35
32	900	38,2	700	1,04	550	1	40
33	950	89,4	900	38,2	650	2	45
34	1000	$1,36 \cdot 10^3$	700	241	400	1	50

ПРИЛОЖЕНИЕ

Значения стандартных теплот образования ($\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж · моль⁻¹),
абсолютных молярных стандартных энтропий (S_{298}° , Дж · моль⁻¹ · К⁻¹)
и стандартных молярных изобарных теплоемкостей ($c_{p,298}^{\circ}$, Дж · моль⁻¹ · К⁻¹)
химических соединений и простых веществ

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	S_{298}°	$c_{p,298}^{\circ}$
Простые вещества¹⁰			
Ag _{тв}	0	42,55	25,44
Br _{2,газ}	30,91	245,37	36,07
C _{графит}	0	5,74	8,54
Cl _{2,газ}	0	222,98	33,93
Fe _{тв}	0	27,15	24,98
H _{2,газ}	0	130,52	28,83
I _{2,газ}	62,43	260,60	36,90
N _{2,газ}	0	191,50	29,12
O _{2,газ}	0	205,04	29,37
Неорганические соединения			
Ag ₂ S _{тв}	-31,80	143,51	76,53
CO _{газ}	-110,53	197,55	29,14
CO _{2,газ}	-393,51	213,66	37,11
COCl _{2,газ}	-219,50	283,64	57,76
FeO _{тв}	-264,85	60,75	49,92
Fe ₂ O _{3,тв}	-822,16	87,45	103,76
HBr _{газ}	-36,38	198,58	29,14
HCl _{газ}	-92,31	186,79	29,14
HI _{газ}	26,36	206,48	29,16
H ₂ O _{газ}	-241,81	188,72	33,61
H ₂ S _{газ}	-20,60	205,70	33,44
NH _{3,газ}	-45,94	192,66	35,16
NO _{2,газ}	34,19	240,06	36,66

¹⁰ К простым относятся вещества, состоящие из одинаковых атомов. Для простых веществ, которые являются наиболее устойчивой формой существования данного элемента в стандартном состоянии и при стандартной температуре (в данном случае при $p^{\circ} = 1$ атм и $T = 298$ К), $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 0$.

Окончание таблицы

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	S_{298}°	$c_{p,298}^{\circ}$
$N_2O_{4,газ}$	11,11	304,35	79,16
$PCl_{3,газ}$	-287,02	311,71	71,84
$PCl_{5,газ}$	-374,89	364,47	112,97
$SO_{2,газ}$	-296,90	248,07	39,87
$SO_2Cl_{2,газ}$	-363,17	311,29	77,40
Органические соединения			
<i>Углеводороды</i>			
$CH_{4,газ}$ (метан)	-74,85	186,27	35,71
$C_2H_{2,газ}$ (ацетилен)	226,75	200,82	43,93
$C_2H_{4,газ}$ (этилен)	52,30	219,45	43,56
$C_2H_{6,газ}$ (этан)	-84,67	229,49	52,64
$C_3H_{8,газ}$ (пропан)	-103,85	269,91	73,51
<i>Кислородсодержащие соединения</i>			
$C_2H_4O_{газ}$ (ацетальдегид)	-166,00	264,20	54,64
$C_2H_6O_{газ}$ (этанол)	-234,80	281,38	65,75
<i>Галогенсодержащие соединения</i>			
$CH_3Br_{газ}$ (бромметан)	-37,66	245,81	42,43
$CHCl_{3,газ}$ (трихлорметан)	-101,25	295,64	65,73
$CCl_{4,газ}$ (тетрахлорметан)	-100,42	310,12	83,76

ЛИТЕРАТУРА

1. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко; под ред. А. Г. Стромберга. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 1999. – 527 с.
2. Дудчик, Г. П. Термодинамика химического равновесия: учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей вузов / Г. П. Дудчик, И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2004. – 199 с.
3. Клындюк, А. И. Физическая химия: тексты лекций для студентов химико-технологических специальностей заочной формы обучения / А. И. Клындюк, Г. С. Петров. – Минск: БГТУ, 2006. – 170 с.
4. Петров, Г. С. Введение в физическую химию: в 2 ч. / Г. С. Петров, В. В. Паньков, В. В. Карпович. – Минск: УП «Техно-принт», 2003. – Ч. I. – 168 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – 8-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
6. Физическая химия: программа, метод. указания и контрольные задания по разделам «Основы химической термодинамики» и «Химическое равновесие» для студентов заочной формы обучения специальностей 1-47 02 01, 1-48 01 01, 1-48 01 02, 1-48 02 01, 1-54 01 03, 1-57 01 01, 1-57 01 03 / сост. Г. П. Дудчик, А. И. Клындюк, Е. А. Чиждова. – Минск: БГТУ, 2009. – 104 с.
7. Фазовое равновесие в однокомпонентных и двухкомпонентных системах: метод. указания и контрольные задания по курсу «Физическая химия» для студентов-заочников: в 3 ч. / сост. Г. П. Дудчик, Л. Я. Крисько. – Минск: БТИ, 1991. – Ч. II. – 51 с.
8. Физическая химия: программа, метод. указания и контрольные задания по разделам «Электрохимия», «Химическая кинетика» для студентов заочного факультета специальностей 1-47 02 01, 1-48 01 01, 1-48 01 02, 1-48 02 01, 1-54 01 03, 1-57 01 01, 1-57 01 03 / сост. Г. С. Петров, Т. А. Бутько. – Минск: БГТУ, 2007. – 59 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Программа раздела «Физическая химия» дисциплины «Общая, неорганическая и физическая химия»	5
1. Химическое равновесие.....	7
1.1. Понятие о химическом равновесии. Константа равновесия химической реакции, способы ее выражения	7
1.2. Уравнение изотермы химической реакции	10
1.3. Стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции. Расчет константы равновесия химической реакции на основании справочных термодинамических данных	13
1.4. Расчет равновесной степени превращения исходных реагентов и равновесного выхода продуктов реакции.....	14
1.5. Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры. Уравнение изобары Вант-Гоффа.....	16
1.6. Принцип Ле Шателье. Влияние температуры, давления и других факторов на положение химического равновесия	17
2. Фазовое равновесие	21
2.1. Фазовое равновесие. Основные понятия и определения	21
2.2. Правило фаз Гиббса	23
2.3. Растворы. Способы выражения состава растворов	24
2.4. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар». Правило рычага. Законы Коновалова	25
3. Химическая кинетика	36
3.1. Основной постулат химической кинетики	36
3.2. Применение основного постулата химической кинетики к необратимым реакциям	41
3.3. Зависимость скорости и константы скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации химической реакции.....	45
4. Примеры решения типовых задач	49
5. Контрольная работа	56
Задача 1	56
Задача 2.....	59
Задача 3.....	60
Приложение	62
Литература	64

Учебное издание

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Составители: **Клындюк** Андрей Иванович
Чицова Екатерина Анатольевна
Петров Геннадий Стефанович

Программа, методические указания и контрольные задания

Редактор *Е. С. Ватеичкина*
Компьютерная верстка *Е. С. Ватеичкина*

Подписано в печать 29.01.2010. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 3,8. Уч.-изд. л. 4,0.
Тираж 150 экз. Заказ .

Отпечатано в Центре издательско-полиграфических
и информационных технологий учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.