

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА»
(Самарский университет)

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программам высшего образования

САМАРА
Издательство Самарского университета
2016

УДК 54(075)

ББК 24я7

О 752

Авторы: *Платонов И.А., Новикова Е.А., Рощупкина И.Ю., Тушикова Е.Н.*

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. А.А. Пимерзин,
канд. техн. наук, доц. Е.А. Носова

О 752 **Основные закономерности химических процессов:** учеб. пособие / И.А. Платонов [и др.]– Самара: Изд-во Самарского университета, 2016. – 72 с.

ISBN 978-5-7883-1099-2

В учебном пособии представлена информация о термодинамических и кинетических закономерностях протекания химических процессов, а также рассмотрены условия химического равновесия, в том числе на примере ионных равновесий в растворах.

Учебное пособие предназначено для студентов всех направлений подготовки и магистров, изучающих дисциплину «Общая химия».

Работа поддержана Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на выполнение работ, проект № 608.

Разработано на кафедре химии.

УДК 54(075)

ББК 24я7

ISBN 978-5-7883-1099-2

© Самарский университет, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1 Химическая термодинамика	5
1.1 Основные понятия химической термодинамики.....	5
1.2 Понятие о внутренней энергии и энтальпии. Первый закон термодинамики.....	9
1.3 Энергетика химических реакций. Термохимические расчеты.....	12
1.4 Понятие об энтропии. Второй и третий законы термодинамики.....	17
1.5 Самопроизвольность протекания химической реакции	21
2 Химическая кинетика	25
2.1 Основные понятия химической кинетики. Скорость химической реакции.....	25
2.2 Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ	28
2.3 Зависимость скорости химической реакции от температуры	34
2.4 Катализ.....	38
3 Химическое равновесие	41
3.1 Термодинамическое условие химического равновесия.....	41
3.2 Кинетическое условие химического равновесия.....	43
3.3 Смещение химического равновесия: принцип Ле Шателье.....	46
3.4 Ионные равновесия в растворах	49
3.4.1 Электролитическая диссоциация	49
3.4.2 Диссоциация воды.....	56
3.4.3 Ионообменные реакции	59
3.4.4 Гидролиз.....	60
3.4.5 Образование малорастворимых соединений.....	66
Заключение	70
Список использованных источников	71

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире инженерам вне зависимости от профиля подготовки приходится иметь дело не только с чистыми химическими веществами и их смесями, но также и с процессами их превращения. Что такое вещество? Весь окружающий нас многообразный мир представляет собой материю, которая проявляется в двух формах: вещества и поля. Вещество – это вид материи, обладающий массой. В химии понятие вещества более узкое, а именно:

вещество – это совокупность атомов и молекул.

Поле – это форма существования материи, характеризующаяся энергией (электромагнитные, гравитационные и т.п.) Посредством поля осуществляется взаимодействие между частицами вещества.

Химия изучает химическую форму движения материи, под которой понимают качественное изменение веществ, т.е. превращение одних веществ в другие.

Химия – наука о веществах, их строении, свойствах и превращениях.

Превращения веществ, сопровождающиеся изменением качественного и/или количественного состава и строения молекул, называются **химическими реакциями**.

Подготовка высококвалифицированного инженера требует системного подхода, основанного на грамотном использовании фундаментальных законов, установленных в результате обобщения многочисленных экспериментальных данных. Химия наряду с физикой и математикой является основой технического образования. Знание основных закономерностей химической термодинамики и кинетики позволяет управлять процессом их протекания для решения тех или иных задач, стоящих перед инженерным сообществом.

1 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

1.1 Основные понятия химической термодинамики

Химическое превращение – это качественный скачок, при котором исчезают одни вещества и появляются другие. При этом происходит перестройка электронных структур атомов, ионов и молекул, что сопровождается превращением химической энергии в другие виды энергии (чаще всего тепловую, иногда световую, электрическую и т.д.) Так, горение (окисление простых и сложных веществ кислородом), нейтрализация кислот щелочами сопровождаются выделением значительных количеств теплоты. Наоборот, такие реакции, как разложение карбоната кальция, образование оксида азота (II) из азота и кислорода, требуют для своего протекания непрерывного притока теплоты извне, т.е. протекают с поглощением теплоты. Известны процессы, в ходе которых химическая энергия превращается в лучистую, они называются люминесценцией. Процессы, в которых происходит взаимное превращение химической и электрической энергии, называются электрохимическими.

Термодинамика в широком смысле слова – это наука, изучающая способы передачи и превращения энергии. *Химическая термодинамика* изучает превращение энергии при протекании химических реакций. Получение таких закономерностей позволяет предсказать принципиальную возможность протекания химической реакции и происходящие при этом энергетические изменения.

Объектом изучения в термодинамике является система. *Системой* называется совокупность находящихся во взаимодействии веществ (компонентов), мысленно (или фактически) обособленная от окружающей среды. Различают гомогенные и гетерогенные системы. *Гомогенные системы* состоят из одной фазы, *гетерогенные* – из двух или нескольких фаз. *Фаза* – это часть системы, однородная во всех точках по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью раздела. Примером гомогенной двухкомпонентной системы может служить водный

раствор соли или сахара. Но если раствор насыщен и на дне сосуда есть кристаллы соли или сахара, то рассматриваемая система является гетерогенной. Примером однокомпонентной гетерогенной системы может служить вода с плавающим в ней льдом.

Химическая система характеризуется определенными **параметрами** и существует при определенных **условиях**.

К **параметрам системы** относятся температура T , давление p , объем V , количество вещества n и масса m , концентрация C . Данные переменные принимают абсолютные значения, то есть их равенство нулю означает отсутствие свойства, измеряемого данной переменной. Таким образом, существуют абсолютная температура, абсолютное давление, абсолютный объем, абсолютная масса, абсолютное число молей, абсолютная концентрация.

В химической термодинамике используют абсолютную температурную шкалу. Единицей измерения абсолютной шкалы температур служит Кельвин [K]. Один градус Цельсия равен одному Кельвину, при этом шкалы смещены относительно друг друга на 273,15 К (т.е. $T = t + 273,15$, где T – температура по Кельвину, t – по Цельсию [$^{\circ}\text{C}$]). Хотя абсолютный нуль недостижим, но в лабораториях получены температуры, отличающиеся от 0 К на 0,001 К.

Давление – это сила, приходящаяся на единицу площади. В международной системе СИ единицей измерения давления является Паскаль [Па] или $[\text{H}/\text{м}^2]$.

$$1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} = 101,325 \text{ кПа}.$$

Единицей измерения количества вещества является 1 моль, в 1 моле вещества содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц (атомов, молекул, ионов). Физическую величину $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ называют *постоянной Авогадро* и она имеет размерность $[\text{моль}^{-1}]$. Масса прямо пропорциональна количеству вещества.

Концентрация – количественная характеристика содержания компонента в смеси. В химической термодинамике используется **молярная концентрация**, равная количеству моль вещества в 1 л смеси, единицей измерения является $[\text{моль}/\text{л}]$.

Выделяют экстенсивные и интенсивные параметры. **Экстенсивные параметры** зависят от количества вещества в системе и при контакте сис-

тем суммируются (масса и объем). **Интенсивные параметры** не зависят от количества вещества в системе и при контакте систем выравниваются (температура, давление, концентрация).

Внешними для системы условиями являются давление и температура. Они характеризуют условия, при которых существует система. **Стандартными условиями** являются температура 298 К и давление 100 кПа. Стандартным состоянием для твердого вещества является кристаллическое состояние, для жидкого – чистая жидкость, для газообразного – парциальное давление 100 кПа, для растворенного – концентрация 1 моль/л.

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

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

Одна и та же система может находиться в различных состояниях. Каждое состояние системы характеризуется определенным набором значений термодинамических параметров. Изменение хотя бы одного термодинамического параметра приводит к изменению состояния системы в целом. В зависимости от условий перехода системы из одного состояния в другое в термодинамике различают процессы:

- **изотермические**, т.е. протекающие при постоянной температуре;
- **изобарные**, т.е. протекающие при постоянном давлении;
- **изохорические**, т.е. протекающие при постоянном объеме;
- **адиабатические**, т.е. протекающие в условиях отсутствия обмена теплотой между системой и окружающей средой.

Химические реакции часто протекают в изобарно-изотермических условиях ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$). Такие условия соблюдаются, когда взаимодействия между веществами осуществляются в открытых сосудах без нагревания или при более высокой, но постоянной температуре. Иногда

для химических реакций соблюдаются изохорно-изотермические условия ($T = \text{const}$, $V = \text{const}$), например, при проведении реакций в закрытых сосудах – автоклавах.

Совокупность свойств определяет состояние системы. Уравнение состояния представляет собой функцию взаимозависимых параметров системы $f(p, V, T, \dots) = 0$. Например, уравнение Менделеева – Клайперона ($p \cdot V = n \cdot R \cdot T$) представляет собой уравнение состояния идеального газа.

Термодинамическое состояние системы называют **равновесным**, если оно характеризуется постоянством термодинамических параметров во всех точках системы и не изменяется самопроизвольно, т.е. без затраты энергии. Любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние (одна из формулировок нулевого закона термодинамики).

Химическая термодинамика изучает систему в двух равновесных состояниях (конечном и начальном). **Начальное состояние** соответствует исходным веществам, **конечное** – продуктам реакции.

Термодинамические функции состояния – это функции, значения которых определяются только начальным и конечным состоянием (особенностями состава и внутреннего строения реагирующих веществ и продуктов реакции, а также параметрами системы) и не зависят от пути перехода из одного состояния в другое. К ним относятся внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса G .

Эти функции состояния являются экстенсивными: величины данных функций зависят от количества вещества, поэтому принято их относить к одному молю вещества.

На основании изучения термодинамических функций состояния системы определяется:

- 1) возможность или невозможность самопроизвольного течения процесса при заданных условиях в указанном направлении,
- 2) энергетические изменения, происходящие в результате перехода (выделение или поглощение теплоты и ее количество),
- 3) значения термодинамических параметров (температуры, давления, концентраций веществ в системе), при которых достигается максимальный выход продуктов реакции.

1.2 Понятие о внутренней энергии и энтальпии.

Первый закон термодинамики

Выделение теплоты при взаимодействии различных веществ происходит вследствие того, что все вещества в скрытой форме обладают определенной энергией, называемой внутренней энергией вещества. **Внутренней энергией** U системы называется сумма кинетической и потенциальной энергии всех частиц в системе. Кинетическая энергия обусловлена движениями частиц, а потенциальная энергия обусловлена электростатическими силами притяжения между частицами и внутри частиц. Таким образом, внутренняя энергия химической системы включает энергию теплового движения частиц и энергию молекулярных взаимодействий (энергия химической связи, межмолекулярных взаимодействий, взаимодействия ядер и электронов). Внутренняя энергия не включает потенциальную энергию положения системы в пространстве и кинетическую энергию движения системы как целого.

Единицей измерения энергии в системе СИ является Джоуль [Дж].

Внутренняя энергия является термодинамической функцией *состояния системы*. Это значит, что всякий раз, когда система оказывается в данном состоянии, ее внутренняя энергия принимает определенное присущее этому состоянию значение, обусловленное тем, какие частицы входят в ее состав и какими свойствами они обладают. Следовательно, изменение внутренней энергии не зависит от пути и способа перехода системы из одного состояния в другое и определяется разностью значений внутренней энергии системы в этих двух состояниях.

Абсолютное значение внутренней энергии системы не поддается экспериментальному определению, поэтому в термодинамике рассматривают только изменение внутренней энергии системы:

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

где U_1 – внутренняя энергия системы в начальном состоянии, U_2 – внутренняя энергия системы в конечном состоянии.

ΔU принимает отрицательное значение в том случае, когда система теряет энергию, т.е. когда энергия передается от системы в окружающую среду (выделяется), и положительное – когда система приобретает энер-

гию, т.е. когда энергия передаётся из окружающей среды в систему (поглощается).

Обмен энергией между системой и окружающей средой может происходить следующими путями:

1. *Передача теплоты* – способ передачи энергии, вызываемый разностью температур между системой и окружающей её средой или между двумя разными системами. Эта форма передачи энергии связана с хаотическими столкновениями молекул (атомов) соприкасающихся тел. При соударениях частицы более нагретого тела передают энергию частицам менее нагретого тела. Переноса вещества при этом не происходит.

Свойство вещества, определяющее его способность нагреваться, называется *теплоемкостью*. Удельная теплоемкость вещества $C_{y\theta}$ – это количество энергии (теплоты), необходимое для повышения температуры 1 г (кг) данного вещества на 1 К [Дж/г·К].

Количество передаваемой теплоты Q обусловлено разницей температур ΔT , природой вещества, т.е. его теплоемкостью и его количеством:

$$Q = \Delta T \cdot C_{y\theta} \cdot m.$$

2. *Совершение работы* – форма передачи энергии от одной системы к другой (или к окружающей среде) за счет упорядоченного, целенаправленного движения частиц. Система совершает работу, если действует с некоторой силой, направленной на преодоление сопротивления. В термодинамике под работой A подразумевают сумму всех видов работы против сил, действующих на систему со стороны внешней среды (работа против сил внешнего электрического поля, работа против сил гравитационного поля, работа расширения против сил внешнего давления и т.д.). Для химических реакций под работой против внешних сил в основном подразумевается работа против внешнего давления. Если действующей на систему силой является давление, то в первом приближении работа определяется уравнением

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

Положительными считаются работа, выполняемая системой против внешних сил, и теплота, подводимая к системе.

Работа и теплота не являются функциями состояния, так как их величина зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое.

Первый закон термодинамики представляет собой закон сохранения энергии, один из всеобщих законов природы:

Энергия неуничтожаема и несотворяема; она может только переходить из одной формы в другую в эквивалентных соотношениях.

Другие формулировки:

Полная энергия изолированной системы постоянна.

Невозможен вечный двигатель первого рода (двигатель, совершающий работу без затраты энергии).

Первый закон термодинамики устанавливает соотношение между различными видами энергии и математически выражается следующим образом:

$$Q = \Delta U + A.$$

Современная формулировка первого закона звучит следующим образом:

Теплота Q , подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии ΔU и на совершение системой работы A над внешней средой.

Или

Изменение внутренней энергии ΔU неизолированной системы равно разности между количеством теплоты Q , переданной системе, и работой A , совершенной системой над внешними телами.

Следует отметить, что ни запасом теплоты, ни запасом работы система не обладает. Система обладает лишь запасом внутренней энергии, а теплота и работа показывают, каким способом изменяется внутренняя энергия системы.

Математическое выражение первого закона термодинамики для изобарного процесса можно записать в следующем виде:

$$Q = \Delta U + p \cdot \Delta V = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1).$$

Сумму $U+p\cdot V$ называют энтальпией системы и обозначают буквой H . Таким образом,

$$Q = H_2 - H_1 = \Delta H .$$

Энтальпия H (от греч. «*энтальпо*» – нагреваю) – это внутренняя энергия, доступная для превращения в теплоту при постоянном давлении. Так же как и для внутренней энергии, абсолютное значение энтальпии системы определить экспериментально невозможно, но можно, измерив величину Q , найти изменение энтальпии ΔH системы при переходе из одного состояния в другое или **энтальпию реакции**.

Энтальпия относится к термодинамическим функциям состояния, т.е. обусловлена только начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути перехода из начального состояния в конечное. Энтальпия также является экстенсивным параметром, поэтому изменение энтальпии относят к одному молю вещества и выражают в [кДж/моль].

Величину ΔH считают положительной ($\Delta H > 0$), если энтальпия системы возрастает.

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии, то энтальпия реакции называется стандартной энтальпией и обозначается ΔH_{298}^0 . Температуру в индексе обычно опускают и указывают её только для тех случаев, когда она отличается от 298 К.

1.3 Энергетика химических реакций.

Термохимические расчеты

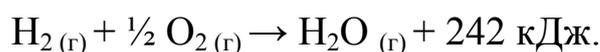
Изменение энтальпии ΔH системы в ходе реакции (или энтальпия реакции) численно равно **тепловому эффекту химической реакции**, т.е. количеству теплоты, которое выделяется или поглощается при протекании данной реакции.

Раздел химической термодинамики, в котором изучают тепловые эффекты химических реакций и зависимость их от различных физико-химических параметров, называется **термохимией**. В термохимии теплота считается положительной, если она выделяется в ходе реакции, и отрицательной – если поглощается.

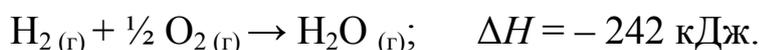
Если в ходе химической реакции теплота выделяется в окружающую среду ($Q > 0$), то в системе внутренняя энергия (энтальпия) уменьшается ($\Delta H < 0$) и такие реакции называют *экзотермическими* (от греч. «экзо» – наружу и «термо» – тепло).

Если в ходе химической реакции теплота поглощается из окружающей среды ($Q < 0$), то в системе внутренняя энергия (энтальпия) увеличивается ($\Delta H > 0$) и такие реакции называют *эндотермическими* (от греч. «эндо» – внутрь и «термо» – тепло).

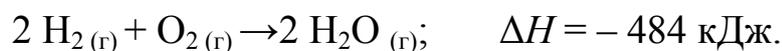
В термохимии пользуются *термохимическими уравнениями реакций*, в которых помимо основных элементов уравнений реакций указывают агрегатное состояние вещества и тепловой эффект реакции. Например, реакция образования воды из простых веществ может быть выражена термохимическим уравнением:



Это значит, что при образовании 1 моль газообразной воды выделяется 242 кДж теплоты. При этом изменение энтальпии системы $\Delta H = -242$ кДж. Поэтому термохимическое уравнение может быть записано в следующем виде:



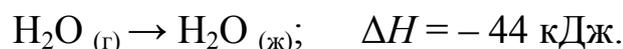
Т.к. энтальпия – параметр экстенсивный, то на ее величину влияет количество моль реагирующих и образующихся веществ. Для реакции, записанной в виде



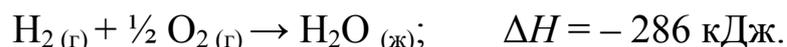
Противоположные знаки величин ΔH и Q означают, что энтальпия характеризует энергетические изменения в системе, а теплота – в окружающей среде. При экзотермическом процессе внутри системы энергия уменьшается ($\Delta H < 0$), а избыток энергии в виде теплоты выделяется в окружающую среду ($Q > 0$). При эндотермическом процессе внутри системы энергия увеличивается ($\Delta H > 0$) за счет поглощения извне энергии в виде теплоты ($Q < 0$).

В термохимическом уравнении обязательно должно быть указано состояние вещества («г» – газообразное, «т» – твёрдое, «к» – кристалличе-

ское, «ам» – аморфное, «ж» – жидкость, «р» – растворённое), т.к. переход из одного агрегатного состояния в другое также связан с энергетическими затратами, например:



Следовательно, тепловой эффект образования жидкой воды отличается от газообразной на величину энтальпии испарения:



Независимость теплового эффекта химической реакции от пути процесса в изобарно-изотермических условиях ($p = \text{const}$; $T = \text{const}$) была установлена в первой половине XIX в. русским химиком Г. И. Гессом:

Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути её протекания, а зависит лишь от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции.

С помощью закона Гесса можно решать многие практически важные задачи, в частности, определять значения тепловых эффектов реакций, трудно измеряемых экспериментально, на основе известных тепловых эффектов некоторых других реакций, используя следствия из закона Гесса.

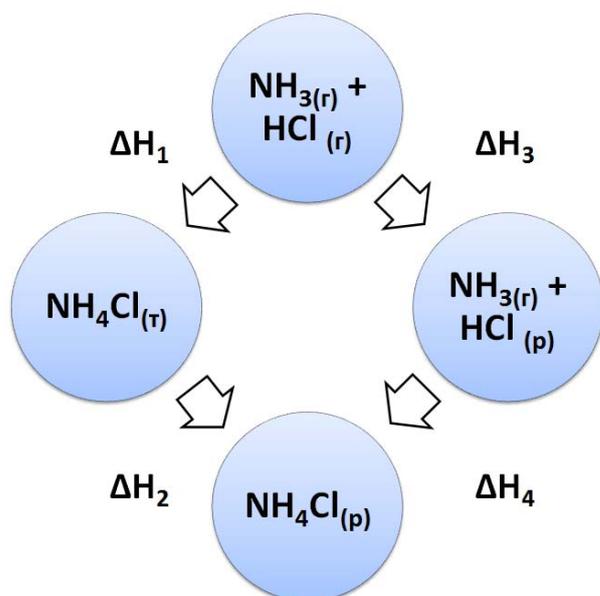


Рис. 1.1. Иллюстрация применения закона Гесса для теоретического расчета теплового эффекта химической реакции

Например, получить растворенный хлорид аммония можно двумя путями: 1 – получить твердый хлорид аммония путем взаимодействия газообразного аммиака и газообразного хлороводорода (ΔH_1), затем растворить твердый хлорид аммония (ΔH_2), 2 – растворить хлороводород (ΔH_3), затем провести реакцию газообразного аммиака с растворенным хлороводородом (ΔH_4) (рис. 1.1).

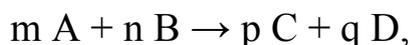
Таким образом, энтальпия данного процесса будет равна

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

Первое следствие из закона Гесса гласит, что *энтальпия химической реакции ΔH равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов реакции* (рис.1.2):

$$\Delta H = \sum \Delta H_{f, \text{прод}} - \sum \Delta H_{f, \text{исх}}.$$

Если реакция протекает по уравнению



то

$$\Delta H = p \cdot \Delta H_{f,C} + q \cdot \Delta H_{f,D} - m \cdot \Delta H_{f,A} - n \cdot \Delta H_{f,B}.$$

Энтальпией образования химического соединения $\Delta H_{f,A}$ называется изменение энтальпии в реакции образования 1 моля этого соединения из простых веществ, устойчивых при данных условиях.

В справочных таблицах приводятся *стандартные энтальпии образования веществ*, т.е. энтальпии образования веществ для стандартных условий – температуры 298К (25°C) и давления 100 кПа. Их обозначают $\Delta H_{f,298A}^0$ или $\Delta H_{f,A}^0$ (для любого вещества А) и измеряют в кДж/моль.

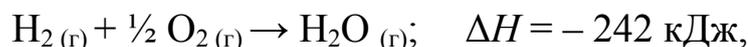
Стандартные энтальпии образования простых веществ, агрегатное состояние и модификации которых устойчивы при стандартных условиях, принимают *равными нулю*. Например, $\Delta H_{f,Fe(m)}^0 = 0$, но при этом $\Delta H_{f,Fe(z)}^0 = 416,3$ кДж/моль.



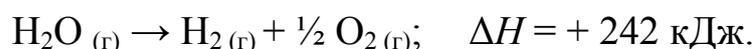
Рис. 1.2. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая расчет энтальпии реакции с использованием энтальпий образования

Второе следствие из закона Гесса гласит, что *тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции.*

Поэтому, если при образовании воды выделяется 242 кДж энергии (экзотермический процесс)

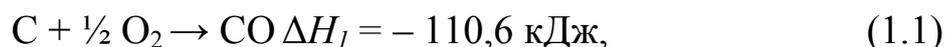


то при разложении воды будет поглощаться 242 кДж энергии (эндотермический процесс):



Третье следствие из закона Гесса гласит, что *с термохимическими уравнениями можно поступать как с алгебраическими, т.е. складывать, вычитать, умножать и делить.*

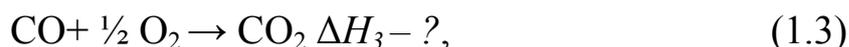
Углерод при недостатке кислорода окисляется до оксида углерода (II):



при избытке – образуется оксид углерода (IV):



Чтобы найти тепловой эффект реакции окисления CO до CO₂:



можно условно вычесть из второго процесса первый:

$$(1.3) = (1.2) - (1.1),$$



Таким образом, проведя реакции окисления C до CO и CO₂ и определив их тепловые эффекты ΔH_1 и ΔH_2 , можно рассчитать тепловой эффект превращения CO в CO₂:

$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1 = - 393,8 - (- 110,6) = - 283,2 \text{ кДж}.$$

Помимо природы исходных и образующихся веществ тепловой эффект химической реакции также зависит от температуры:

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \sum \Delta H_{\phi.n}^0,$$

где C_p – мольная теплоемкость, $\sum \Delta H_{\phi.n}^0$ – сумма изменения энтальпии при фазовых переходах, происходящих в данном интервале температур.

1.4 Понятие об энтропии.

Второй и третий законы термодинамики

Многие процессы осуществляются *самопроизвольно*, т.е. без подвода энергии от внешнего источника. В результате протекания самопроизвольных процессов может быть получена работа против внешних сил, пропорциональная происшедшему изменению. В принципе, при всяком самопроизвольном процессе может совершаться полезная работа: падающая с высоты вода может вращать турбину, переданная от топлива к воде теплота может генерировать водяной пар. В ходе самопроизвольного процесса система теряет способность производить полезную работу.

Человеческий опыт показал, что самопроизвольный процесс не может протекать в обратном направлении так же самопроизвольно, как и в прямом. Одна из формулировок *второго закона термодинамики*, предложенная немецким ученым Р. Клаузиусом, отражает этот опыт:

|| *Теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более горячему.*

Иными словами, самопроизвольный переход тепла происходит всегда из области с более высокой температурой в область с более низкой. *Термодинамическая трактовка понятия энтропии S* характеризует ее как тенденцию к рассеянию энергии, то есть к переходу её из области с высокой концентрацией энергии в область с низкой.

Для обратимых процессов энтропия определяется как:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T},$$

где $\Delta S = S_2 - S_1$ – изменение энтропии системы при переходе из состояния 1 в состояние 2 при температуре T , ΔQ – выделение или поглощение теплоты.

Например, при испарении воды в условиях кипения ($T = 373$ К, $p = 1$ атм) изменение энтропии равно

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{исп}}{T} = \frac{44000}{373} = 118 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Статистическая трактовка понятия энтропии S характеризует ее как меру неупорядоченности системы.

Состояние системы можно характеризовать микросостояниями составляющих ее частиц, т.е. их мгновенными координатами и скоростями различных видов движения в различных направлениях. Число микросостояний системы называется *термодинамической вероятностью системы W* . Т.к. число частиц в системе огромно (например, 1 моль содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц), то термодинамическая вероятность системы выражается огромными числами.

Математически связь энтропии с числом микросостояний установил Л. Больцман в конце XIX в., выразив ее уравнением

$$S = k_B \cdot \ln W,$$

где $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, определяющая связь между температурой вещества и энергией теплового движения его частиц.

Для одного моля частиц

$$S = N_A \cdot k_B \cdot \ln W$$

или

$$S = R \cdot \ln W.$$

При повышении температуры растет скорость различных видов движения частиц (усиливается броуновское движение), следовательно, растет число микросостояний и, соответственно, термодинамическая вероятность. Таким образом, нагревание вещества без фазовых переходов сопровождается увеличением энтропии (рис. 1.3).

При определенных температурах происходит изменение агрегатного состояния вещества (фазовые переходы – плавление или кристаллизация, испарение или конденсация), при этом наблюдается скачкообразное изменение энтропии вследствие смены структуры вещества. Твёрдые вещества характеризуются кристаллической структурой: частицы находятся в узлах гипотетической решетки, называемой кристаллической, при этом за

счет сильных взаимодействий между частицами (молекулами или ионами) сохраняется ближний и дальний порядок. В жидкостях межмолекулярное взаимодействие слабее и вещество характеризуется наличием только ближнего порядка. Число микросостояний и, соответственно, энтропия увеличиваются. В газах межмолекулярное взаимодействие достаточно слабо, отсутствует как дальний, так и ближний порядок, что приводит к дальнейшему возрастанию неупорядоченности системы. Таким образом, в ряду твердое вещество → жидкость → газ энтропия системы возрастает. Энтропия также увеличивается при растворении твердых и жидких веществ.

В отличие от других термодинамических функций, можно определить не только изменение, но и абсолютное значение энтропии. Это вытекает из высказанного в 1911 г. М. Планком постулата, который в дальнейшем получил название третьего закона термодинамики:

|| Энтропия идеального кристалла индивидуального вещества при абсолютном нуле (0 К) равна нулю.

В справочных таблицах приводятся **стандартные энтропии вещества**, т.е. полученные для стандартных условий – температуры 298 К (25°C) и давления 100 кПа. Их обозначают S_{298A}^0 (для любого вещества А) и измеряют в Дж/моль·К. Температуру в индексе обычно опускают и ука-

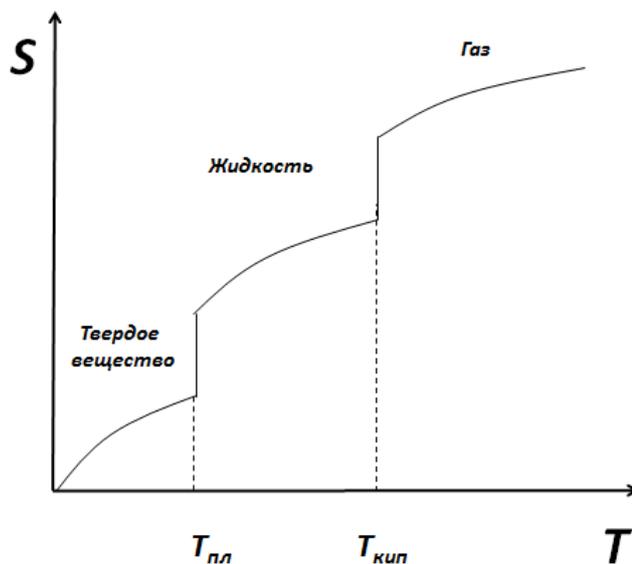


Рис. 1.3 Зависимость энтропии вещества от температуры

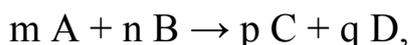
зывают её только для тех случаев, когда она отличается от 298 К. Энтропия, в отличие от энтальпии, принимает только положительные значения.

Энтропия является термодинамической функцией состояния системы, поэтому её изменение при химической реакции определяется только начальным (исходные вещества) и конечным (продукты реакции) состояниями.

Изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции (или *энтропия реакции*) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S = \sum S_{\text{прод}} - \sum S_{\text{исх}}.$$

Если реакция протекает по уравнению:



то энтропию реакции можно рассчитать по формуле

$$\Delta S = p \cdot S_C + q \cdot S_D - m \cdot S_A - n \cdot S_B.$$

Движущей силой самопроизвольного процесса является стремление частиц (молекул, ионов, атомов) к хаотичному движению, а системы – к переходу от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному. В связи с этим второй закон термодинамики может быть сформулирован следующим образом:

|| *В изолированных системах самопроизвольно идут только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии ($\Delta S > 0$).*

Другими словами, процессы протекают самопроизвольно лишь в сторону менее упорядоченного состояния, т. е. нарастания беспорядка. Именно поэтому испарение жидкости, растворение соли в воде или смешение газов происходят самопроизвольно, а обратные процессы без обмена энергией с окружающей средой невозможны. В химических реакциях энтропия возрастает, если в результате их протекания увеличивается количество газообразных веществ.

1.5 Самопроизвольность протекания химической реакции

Если в системе протекает химическая реакция, то система обменивается энергией с окружающей средой, т.е. не является изолированной. Химические реакции обычно сопровождаются изменением, как энтропии, так и энтальпии. В химических процессах проявляются две тенденции:

1) стремление к образованию прочных связей между частицами, к возникновению более сложных веществ, сопровождающееся понижением энергии системы;

2) стремление к разъединению частиц, к увеличению неупорядоченности системы, сопровождающееся возрастанием энтропии.

Первая тенденция в изобарно-изотермических условиях характеризуется *энтальпийным фактором* процесса и количественно выражается через ΔH . Вторая тенденция характеризуется *энтропийным фактором* и количественно выражается произведением абсолютной температуры на энтальпию процесса, т.е. $T \cdot \Delta S$. Энтальпийный и энтропийный факторы, характеризующие две противоположные тенденции процессов, взятые по отдельности, не могут быть критериями самопроизвольного течения химических реакций. Для изобарно-изотермических процессов их объединяет функция, называемая энергией Гиббса процесса или изобарно-изотермическим потенциалом системы (ΔG), равная:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S .$$

Значение изменения энергии Гиббса системы в ходе реакции (энергии Гиббса реакции) служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции:

|| *Химическая реакция принципиально возможна, если сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы ($\Delta G < 0$).*

При $\Delta G > 0$ реакция самопроизвольно в прямом направлении не протекает, однако возможно протекание реакции в обратном направлении. При $\Delta G = 0$ реакция может протекать самопроизвольно как в прямом, так и в обратном направлении.

Ранее тенденцию веществ самопроизвольно реагировать друг с другом и образовывать продукты реакции характеризовали химическим сред-

ством. Нидерландский химик Я.Г. Вант-Гофф предложил теорию химического сродства, которая даёт ему количественную оценку, не объясняя его природы. В теории Вант-Гоффа в качестве меры химического сродства используется максимальная работа, т.е. наибольшая работа, которая может быть произведена системой в процессах, осуществляемых при термодинамическом равновесии с окружающей средой. Положительной максимальной работе A_p^{max} отвечает отрицательное значение изобарно-изотермического потенциала ΔG химической реакции, протекающей при $p = \text{const}$; $T = \text{const}$:

$$A_p^{max} = -\Delta G .$$

Таким образом, энергия Гиббса – это часть теплового эффекта реакции, которую можно превратить в работу. Другая часть энергии рассеивается в окружающую среду в виде теплоты и не может быть превращена в работу:

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S .$$

Энергия Гиббса зависит от характера реакции (значений ΔH и ΔS), а для многих реакций и от температуры. Различают благоприятные и неблагоприятные энтальпийный и энтропийный факторы (рис. 1.4).

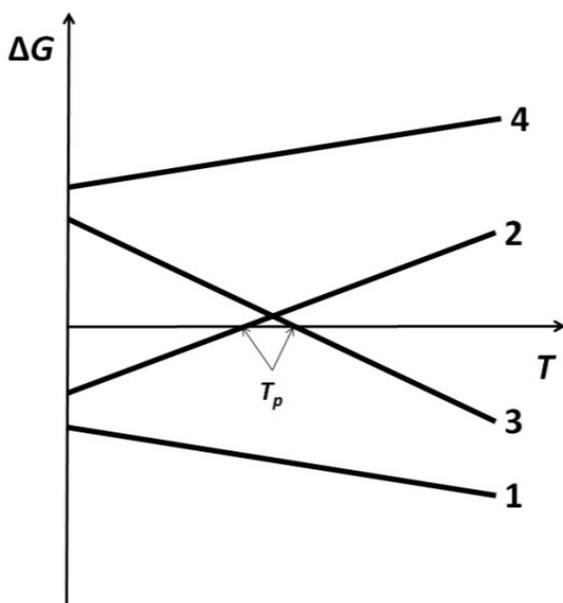


Рис. 1.4. Возможные типы зависимости изменения энергии Гиббса от температуры (пояснения в тексте)

Благоприятными для протекания реакции являются уменьшение энергии системы ($\Delta H < 0$) и увеличение энтропии ($\Delta S > 0$). Так, условие $\Delta G < 0$ соблюдается при любой температуре для экзотермических реакций ($\Delta H < 0$), у которых в ходе реакции возрастает число молей газообразных веществ, и, следовательно, энтропия ($\Delta S > 0$). Такие реакции самопроизвольно могут идти только в прямом направлении, т.е. являются необратимыми (рис. 1.4, зависимость 1).

Комбинация благоприятного и неблагоприятного факторов приводит к тому, что возможности протекания многих реакций зависят от температуры, так как с изменением температуры изменяется знак энергии Гиббса этих реакций.

Если в результате экзотермической реакции ($\Delta H < 0$) уменьшается число молей газообразных веществ и, соответственно, энтропия системы ($\Delta S < 0$), то при невысокой температуре $|\Delta H| > |T\Delta S|$, и реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении ($\Delta G < 0$). При высоких температурах $|\Delta H| < |T\Delta S|$ и прямая реакция самопроизвольно протекать не может ($\Delta G > 0$), а обратная реакция возможна (рис. 1.4, зависимость 2).

Для определения температуры, выше которой происходит смена знака энергии Гиббса реакции, воспользуемся соотношением $\Delta G = 0$:

$$0 = \Delta H - T \cdot \Delta S ,$$

$$T_p = \frac{\Delta H}{\Delta S} .$$

Температура, при которой устанавливается равновесие, т.е. равновероятны возможности протекания как прямой, так и обратной реакции, называется *температурой равновесия* T_p .

Если в результате эндотермической реакции ($\Delta H > 0$) увеличивается число молей газообразных веществ и, соответственно, энтропия системы ($\Delta S > 0$), то при невысоких температурах ($T < T_p$), когда $|\Delta H| > |T\Delta S|$, самопроизвольно прямая реакция идти не может ($\Delta G > 0$), а при высоких температурах ($T > T_p$), прямая реакция может протекать самопроизвольно ($\Delta G < 0$) (рис. 1.4, зависимость 3).

Эндотермическая реакция ($\Delta H > 0$), в результате которой уменьшается число молей газообразных веществ ($\Delta S < 0$), не может протекать самопроизвольно в прямом направлении при любой температуре, так $\Delta G > 0$ всегда (рис.1.4, зависимость 4).

Таким образом, зная величины ΔH и ΔS , можно рассчитать ΔG и, соответственно, предсказать возможность или невозможность самопроизвольного течения реакции, а также влияние температуры на направление процесса (табл.1.1).

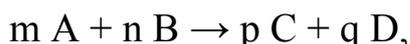
Таблица 1.1. Оценка вероятности самопроизвольного протекания реакций

Энтропийный фактор	Энтальпийный фактор	
	благоприятный $\Delta H < 0$	неблагоприятный $\Delta H > 0$
благоприятный $\Delta S > 0$	реакция возможна при любых температурах	реакция возможна при высоких температурах $T > T_p$
неблагоприятный $\Delta S < 0$	реакция возможна при низких температурах $T < T_p$	реакция невозможна при любых температурах

Энергия Гиббса является термодинамической функцией состояния, т.е. ее значение не зависит от пути протекания процесса, а лишь от исходного и конечного состояний системы. Поэтому энергию Гиббса химической реакции можно рассчитать как сумму энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta G = \sum \Delta G_{f_{\text{прод}}} - \sum \Delta G_{f_{\text{исх}}}.$$

Если реакция протекает по уравнению



то

$$\Delta G = p \cdot \Delta G_{f,C} + q \cdot \Delta G_{f,D} - m \cdot \Delta G_{f,A} - n \cdot \Delta G_{f,B}.$$

Энергией Гиббса образования химического соединения $\Delta G_{f,A}$ называется изменение энергии Гиббса в реакции образования 1 моля этого соединения из простых веществ, устойчивых при данных условиях.

В справочных таблицах приводятся **стандартные энергии Гиббса образования веществ**, т.е. полученные для стандартных условий – температуры 298К (25°C) и давления 100 кПа. Их обозначают $\Delta G_{f,298 A}^0$ или $\Delta G_{f,A}^0$ (для любого вещества А) и измеряют в кДж/моль. Стандартные энергии Гиббса образования простых веществ, агрегатное состояние и модификации которых устойчивы при стандартных условиях, принимают равными нулю.

2 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

2.1 Основные понятия химической кинетики.

Скорость химической реакции

Химическая термодинамика позволяет определить принципиальную возможность протекания процессов. Для этого необходимо знать только параметры начального и конечного состояний системы. Принципиальная возможность протекания химической реакции еще не означает, что она идет на самом деле. Классическим примером может служить окисление органических веществ, которое термодинамически возможно даже при низких температурах. Если бы эти процессы происходили с заметной скоростью в обычных условиях окружающей среды, то был бы невозможен сам факт существования живых организмов.

Химическая кинетика изучает механизм и скорость протекания химических процессов, т.е. закономерности протекания химических реакций во времени. Полученные закономерности можно использовать для оптимизации химических процессов.

Механизм химической реакции – последовательность протекания простейших (элементарных) стадий образования короткоживущих промежуточных частиц (интермедиатов) реакции.

По механизму протекания различают следующие типы реакций:

Простые реакции протекают в одну стадию, *сложные реакции* протекают в несколько стадий.

Гомогенные реакции протекают в одной фазе, *гетерогенные* реакции протекают на границе раздела фаз.

Необратимые реакции протекают только в одном (прямом) направлении, *обратимые реакции* протекают как в прямом, так и в обратном направлении.

Молекулярность реакции определяется минимальным числом молекул, одновременно участвующих в элементарном акте химического взаимодействия (табл. 2.1).

Таблица 2.1. Классификация реакций по молекулярности

Тип реакции	Схема реакции	Пример
Мономолекулярные	$A \rightarrow$ продукты реакции	$J_2 \rightarrow 2J$ $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$
Бимолекулярные	$2A \rightarrow$ продукты реакции $A+B \rightarrow$ продукты реакции	$2 NO_2 \rightarrow N_2O_4$ $H_2+J_2 \rightarrow 2 HJ$
Тримолекулярные	$A+B+C \rightarrow$ продукты реакции $2A+B \rightarrow$ продукты реакции $A+2B \rightarrow$ продукты реакции	$2 CO+O_2 \rightarrow 2 CO_2$ $2 NO+H_2 \rightarrow N_2O+H_2O$

Поскольку вероятность одновременного столкновения большого числа частиц мала, то молекулярность одностадийного процесса не превышает трех. Тримолекулярные реакции встречаются редко. Если уравнение реакции показывает, что в процессе участвует большое число молекул, следовательно, процесс идет более сложным путем – через несколько последовательно протекающих реакций, в каждой из которых участвует 2 молекулы, редко 3. Это сложные реакции, и их рассматривают как совокупность последовательных, или параллельных, или обратимых реакций. Молекулярность можно вычислить как сумму стехиометрических коэффициентов перед молекулами веществ в левой части уравнения только для простой реакции.

Скорость химической реакции (ϑ) – изменение количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства.

Для гомогенных реакций реакционным пространством является весь объем системы, поэтому **скорость гомогенной химической реакции** равна изменению концентрации ΔC одного из исходных веществ или одного из продуктов реакции в единицу времени $\Delta \tau$:

$$\vartheta = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}. \quad (2.1)$$

На рис. 2.1 изображены кинетические кривые для химической реакции $A \rightarrow B$, т.е. зависимости концентрации исходного вещества A и продукта реакции B от времени.

В случае необратимых химических реакций концентрации исходных веществ во времени постоянно уменьшаются ($\Delta C_{\text{исх}} = C_2 - C_1 < 0$), а концентрации продуктов реакции увеличиваются ($\Delta C_{\text{прод}} = C_2 - C_1 > 0$). Поэтому, чтобы скорость всегда была положительной величиной, для вычисления скорости по накоплению продукта реакции берется знак плюс, а по убыли исходных веществ – знак минус.

Скорость, рассчитанная по формуле (2.1), является *средней* за промежуток времени $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$, (рис. 2.2, а).

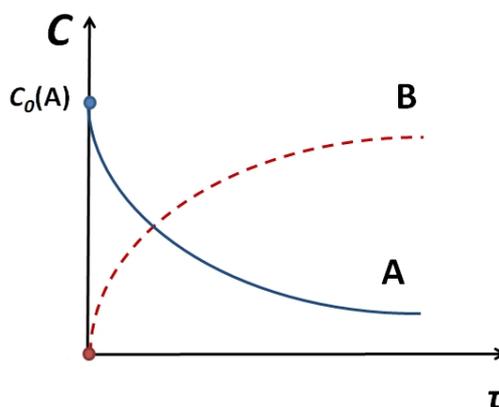


Рис. 2.1. Кинетические кривые для исходного вещества А и продукта реакции В

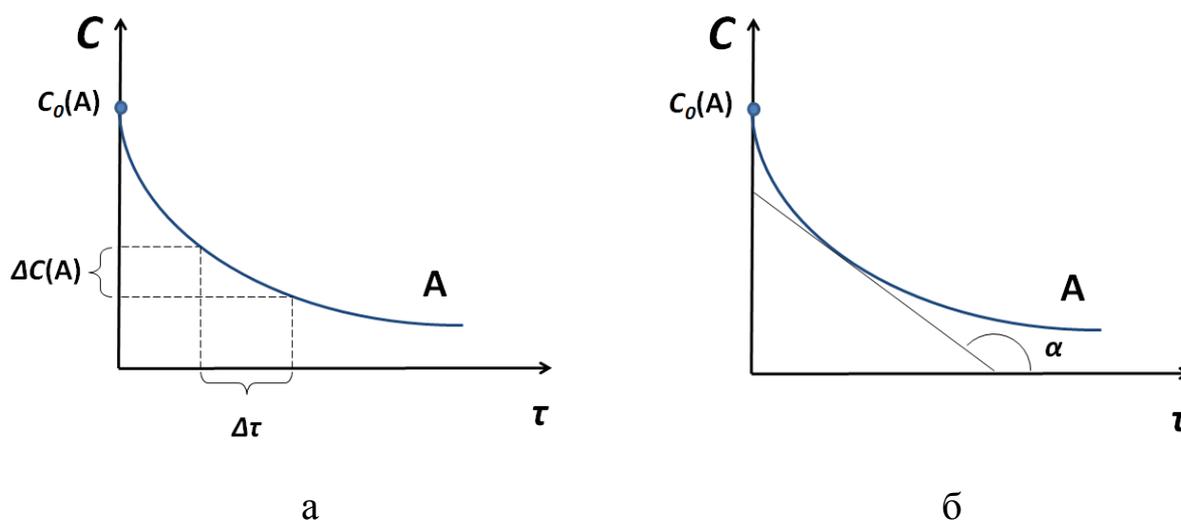


Рис. 2.2. Графическое изображение средней (а) и истинной (б) скорости реакции на кинетической кривой

В общем случае скорость реакции меняется со временем. Чем меньше $\Delta\tau$, тем ближе величина скорости к ее значению в данный момент, т.е. к *истинной* или *мгновенной* скорости ($\vartheta_{\text{ист}}$), которая определяется как первая производная от концентрации по времени и численно равна тангенсу угла наклона касательной к кинетической кривой в точке, соответствующей времени τ (рис. 2.2, б):

$$v_{уст} = \pm \frac{dC}{d\tau}. \quad (2.2)$$

При расчете скорости химической реакции необходимо учитывать мольное соотношение реагирующих и образующихся веществ, которое отражается в стехиометрических коэффициентах в уравнении реакции. Например, для реакции $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ скорость образования N_2O_4 будет в два раза выше, чем скорость образования O_2 (рис. 2.3).

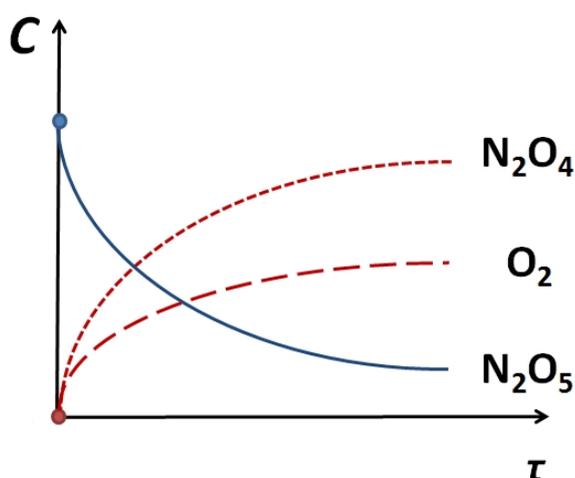


Рис. 2.3. Кинетические кривые реакции разложения оксида азота (V)

Таким образом, для данной реакции можно записать

$$v_{уст} = -\frac{dC(\text{N}_2\text{O}_5)}{2 \cdot d\tau} = +\frac{dC(\text{N}_2\text{O}_4)}{2 \cdot d\tau} = +\frac{dC(\text{O}_2)}{1 \cdot d\tau}.$$

Скорость химической реакции зависит:

- от природы реагирующих веществ и их концентрации;
- температуры;
- наличия катализатора.

2.2 Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ выражается **законом действующих масс** или основным постулатом химической кинетики:

Скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в некоторых степенях.

Для реакции



кинетическое уравнение (т.е. зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ) имеет вид

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

где k – константа скорости химической реакции, C_A и C_B – текущие концентрации реагирующих веществ, x и y – частные порядки скорости химической реакции по веществам А и В соответственно.

Константа скорости химической реакции численно равна скорости реакции при единичных концентрациях исходных веществ. Она зависит от природы реагирующих веществ и температуры процесса и не зависит от их концентрации и времени протекания химической реакции.

Порядок реакции – это экспериментально найденная величина, отражающая вид зависимости скорости химической реакции от концентрации данного реагента. Общий порядок реакции равен сумме частных порядков по каждому из реагирующих веществ. Для простой реакции частные порядки реакции будут совпадать со стехиометрическими коэффициентами. Отличие экспериментально найденного порядка реакции от суммы стехиометрических коэффициентов реагирующих веществ указывает на то, что данная реакция является сложной.

Таким образом,

Скорость **простой** химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам,

или

$$v = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n. \quad (2.4)$$

Химические реакции бывают нулевого (т.е. скорость постоянна во времени), первого, второго и третьего порядков.

Порядок реакции определяют экспериментально, изучая зависимость концентрации реагента от времени протекания реакции.

Нулевой порядок химической реакции характерен для некоторых гетерогенных реакций, в которых скорость постоянна во времени и определяется диффузией компонентов, а не их концентрацией. В этом случае

$$\vartheta = -\frac{dC}{d\tau} = k_0. \quad (2.5)$$

Кинетическое уравнение гомогенной реакции **первого порядка** ($A \rightarrow$ продукты реакции) имеет вид

$$\vartheta = -\frac{dC}{d\tau} = k_1 \cdot C. \quad (2.6)$$

Разделив переменные в уравнении (2.6) и проинтегрировав, получим $-\ln C = k_1 \cdot \tau + B_1$ где τ – время; B_1 – постоянная интегрирования. Обозначив через C_0 начальную концентрацию исходного вещества A при $\tau = 0$, запишем $B_1 = -\ln C_0$.

Тогда

$$\ln C = -k_1 \cdot \tau + \ln C_0,$$

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}.$$

Отсюда

$$C = C_0 \cdot e^{-k_1 \cdot \tau}.$$

Из представленных выше уравнений видно, что константа скорости реакции первого порядка k_1 имеет размерность $[\tau^{-1}]$ и, следовательно, ее численное значение не зависит от единиц, которыми измеряется концентрация. Концентрация реагента экспоненциально уменьшается со временем, прошедшим с начала реакции. Т.к. логарифм концентрации линейно зависит от времени, то численное значение константы скорости реакции первого порядка k_1 можно найти как тангенс угла наклона прямой зависимости $\ln C - \tau$ (рис. 2.4):

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

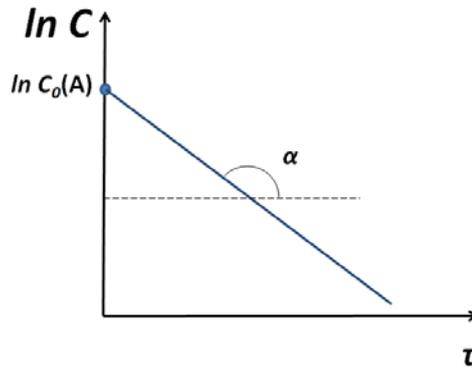


Рис. 2.4. Зависимость логарифма концентрации реагента от времени для определения константы скорости реакции первого порядка

Кинетическое уравнение гомогенной реакции **второго порядка** ($2A \rightarrow$ продукты реакции) имеет вид

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = k_2 \cdot C^2 \quad (2.7)$$

или ($A+B \rightarrow$ продукты реакции)

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = k_2 \cdot C_A \cdot C_B. \quad (2.8)$$

В случае равенства концентраций реагирующих веществ уравнение (2.8) преобразуется в (2.7). После разделения переменных и интегрирования получаем:

$$\frac{1}{C} = k_2 \cdot \tau + B_2.$$

Аналогично предыдущему случаю, обозначив через C_0 начальную концентрацию исходного вещества A при $\tau = 0$, запишем $B_2 = \frac{1}{C_0}$.

Тогда

$$\frac{1}{C} = k_2 \cdot \tau + \frac{1}{C_0},$$

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right).$$

В данном случае обратная концентрация линейно зависит от времени, следовательно, численное значение константы скорости реакции вто-

рого порядка k_2 можно найти как тангенс угла наклона прямой зависимости $\frac{1}{c} - \tau$ (рис. 2.5).

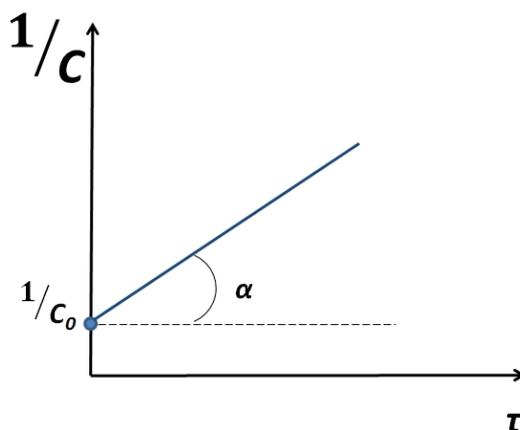


Рис. 2.5. Зависимость обратной концентрации реагента от времени для определения константы скорости реакции второго порядка

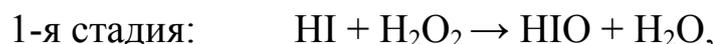
Для определения частных порядков проводят реакции при большом избытке одного из исходных веществ. В этом случае концентрация вещества, находящегося в избытке, практически не меняется и ее можно включить в константу скорости. Такие реакции называют реакциями псевдопервого порядка.

Если уравнение реакции отображает её истинный механизм, то порядок и молекулярность реакции совпадают с суммой стехиометрических коэффициентов реагирующих веществ. В ином случае мы имеем дело со сложными реакциями.

Сложные реакции бывают нескольких видов.

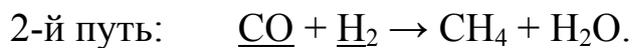
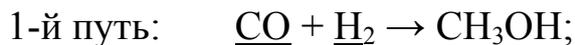
При протекании **последовательных реакций** продукты, образующиеся в результате одной стадии, являются исходными веществами для другой стадии.

Например, процесс окисления йодоводорода под действием пероксида водорода протекает следующим образом:



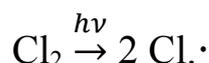
Параллельными называют реакции, в которых одни и те же исходные вещества одновременно могут образовывать различные продукты реакции.

Например, процесс взаимодействия оксида углерода (II) с водородом может пойти двумя путями:

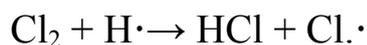
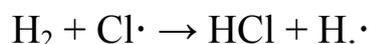


Цепные реакции состоят из ряда взаимосвязанных стадий, когда частицы, образующиеся в результате каждой стадии, генерируют последующие. Для всех цепных реакций характерны три стадии:

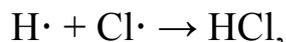
1. Инициация (зарождение цепи):



2. Развитие (разветвление) цепи:

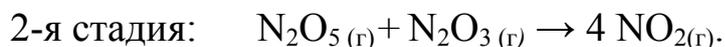
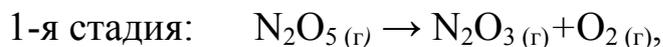


3. Рекомбинация (обрыв цепи):



Общий порядок сложных реакций, как и их скорость, определяется самой медленной (*лимитирующей*) стадией.

Например, реакция $2 \text{N}_2\text{O}_5 (г) \rightarrow 4 \text{NO}_2 (г) + \text{O}_2 (г)$ протекает в две стадии:



Первая стадия протекает более медленно ($\vartheta_1 < \vartheta_2$) и является реакцией первого порядка, поэтому основная реакция (разложение N_2O_5) является тоже реакцией первого порядка, хотя относится к бимолекулярным реакциям.

Если один из реагентов находится в конденсированном (жидком или твердом) состоянии, то реакция протекает на поверхности раздела фаз (*гетерогенная реакция*). Реакционным пространством в гетерогенных реакциях является поверхность раздела фаз, и скорость определяется, как

изменение количества вещества на единицу площади S в единицу времени, при этом уравнение (2.1) преобразуется:

$$v = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta \tau}. \quad (2.9)$$

В кинетическое уравнение гетерогенной реакции входят концентрации только газообразных или растворенных веществ, т.к. концентрация твердого вещества в ходе реакции практически не изменяется.

Например, для реакции $\text{CaO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(к)}$ кинетическое уравнение имеет вид

$$v = k \cdot C_{\text{CO}_2}.$$

Гетерогенная реакция всегда является сложной и состоит из следующих стадий:

- 1) диффузия реагирующих веществ в реакционную зону (т.е. из объема системы к поверхности раздела фаз);
- 2) адсорбция частиц реагирующих веществ на поверхности;
- 3) химическое превращение;
- 4) десорбция частиц продуктов реакции с поверхности;
- 5) диффузия продуктов реакции из реакционной зоны (т.е. с поверхности раздела фаз в объем системы).

Каждая из данных стадий может быть лимитирующей. Стадии 2-4 называют *кинетическими*, и они лимитируют процесс при низких температурах (порядок реакции может быть любым). Стадии 1 и 5 называют *диффузионными*, и они будут лимитировать процесс при высоких температурах (т.е. когда стадии 2-4 протекают достаточно быстро). В этом случае порядок реакции, как правило, равен нулю.

2.3 Зависимость скорости химической реакции от температуры

В общем случае при повышении температуры скорость химической реакции увеличивается. Впервые это установил Я. Вант-Гофф, он экспериментально вывел зависимость скорости реакции от температуры, известную сейчас как эмпирическое правило Вант-Гоффа:

Скорость большинства химических реакций возрастает в 2-4 раза при повышении температуры на 10 градусов.

Математически правило Вант-Гоффа записывается следующим образом:

$$\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (2.10)$$

где γ – температурный коэффициент скорости данной реакции. Для многих реакций он лежит в пределах от 2 до 4.

Иными словами, согласно правилу Вант-Гоффа, при изменении температуры на каждые 10 градусов скорость изменяется в γ раз.

Однако правило Вант-Гоффа применимо лишь в узком температурном интервале, т.к. температурный коэффициент γ также зависит от температуры.

Более строго выражение зависимости скорости от температуры вывел шведский учёный С. Аррениус. Необходимым условием взаимодействия молекул является их столкновение, т.е. такое сближение, при котором электроны, атомы, ионы одной молекулы попадают в сферу действия электрических полей, возбуждаемых электронами, атомами, ионами другой молекулы. Но не каждое соударение приводит к взаимодействию, так как в этом случае все реакции совершались бы мгновенно. С. Аррениус постулировал, что реагируют только **активные молекулы**, т.е. те, которые обладают в момент столкновения необходимым избытком энергии.

Энергию, которую надо сообщить молю вещества в стандартном состоянии, чтобы его молекулы стали активными в данной реакции, называют **энергией активации** (E_a). Чем больше энергия активации реакции, тем меньше в данных условиях активных молекул и тем медленнее протекает реакция. При $E_a = 0$ реакции протекают практически мгновенно (взрыв).

Химическая реакция заключается в разрыве старых химических связей и образовании новых. Считается, что любая реакция проходит через образование некоторого неустойчивого промежуточного соединения, которое называется **активированным комплексом**. В активированном комплексе старые связи еще не разорваны, но уже ослаблены, новые связи

еще не образовались, но уже наметились. Образование активированного комплекса требует затрат энергии, связанных с противодействием отталкивания электронных оболочек и атомных ядер при сближении частиц и необходимостью построения определенной пространственной конфигурации атомов с последующим перераспределением электронной плотности. Энергия активации представляет собой превышение энергии активированного комплекса $[A \dots B]$ над суммарной энергией реагирующих веществ А и В (рис. 2.6), т.е. тот избыток энергии, который необходимо сообщить веществам А и В для перехода в состояние активированного комплекса.

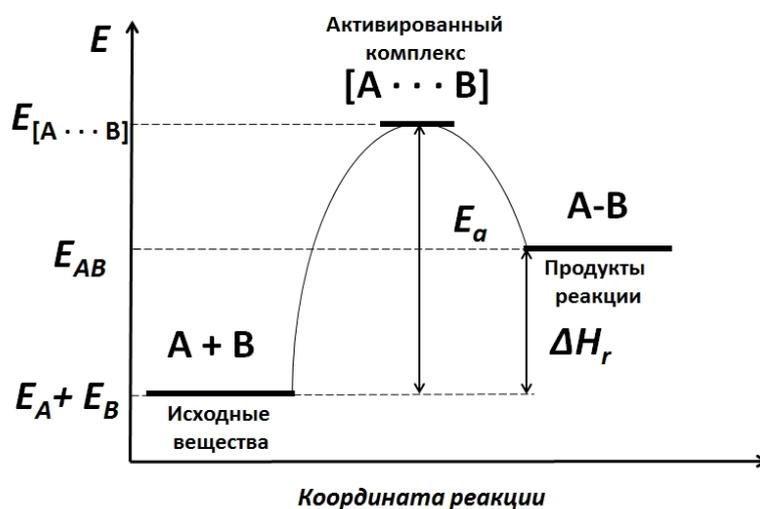


Рис. 2.6. Энергетическая диаграмма реакции $A+B \rightarrow AB$

При повышении температуры увеличивается доля частиц, энергия которых больше или равна энергии активации, что приводит к увеличению скорости реакции.

Достаточно строгим и физически обоснованным является соотношение, устанавливающее зависимость константы скорости реакции от температуры в виде уравнения Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}, \quad (2.11)$$

где k – константа скорости реакции, A – предэкспоненциальный множитель, R – универсальная газовая постоянная, E_a – энергия активации, T – абсолютная температура.

Предэкспоненциальный множитель A равен константе скорости химической реакции при $E_a = 0$ и его можно рассматривать как значение k_{\max} , когда все молекулы реакционно способны и все их соударения эффективны. Он зависит от частотного и стерического факторов.

$$A = z \cdot P .$$

Частотный фактор Z учитывает частоту соударений молекул, стерический фактор P обусловлен тем, что для взаимодействия сложных молекул необходима благоприятная взаимная ориентация в пространстве (соприкосновение реакционно способных связей или неподеленных электронных пар).

Величина E_a характеризует природу реагирующих веществ. Ее можно определить экспериментально из зависимости константы скорости от температуры. Решая уравнение Аррениуса для констант при двух температурах k_1 (при температуре T_1) и k_2 (при температуре T_2), имеем

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

Анализируя выражение (2.11), можно увидеть, что существуют две принципиальные возможности ускорения реакции – увеличение температуры и уменьшение энергии активации.

Увеличение температуры (т.е. подвод к системе дополнительной энергии) приводит к увеличению доли частиц, энергия которых достигает или превышает энергию активации, следовательно, скорость реакции возрастает.

Энергия активации зависит от состава и строения активированного комплекса, поэтому, изменив его структуру, можно уменьшить энергию активации и ускорить реакцию или увеличить энергию активации и замедлить реакцию. Это достигается путем введения в систему специальных веществ – катализаторов.

2.4 Катализ

Катализ – это явление изменения скорости химической реакции при помощи специальных веществ – катализаторов.

Катализаторы – вещества, принимающие участие, но не расходуемые в процессе реакции. Катализаторы входят в состав активированного комплекса, но не входят в состав продуктов реакции, после реакции состояние и количество катализатора остаются неизменными. Изменение скорости реакции происходит за счет изменения энергии активации, которая обусловлена составом и строением активированного комплекса.

Катализаторы меняют механизм реакции (рис. 2.7).

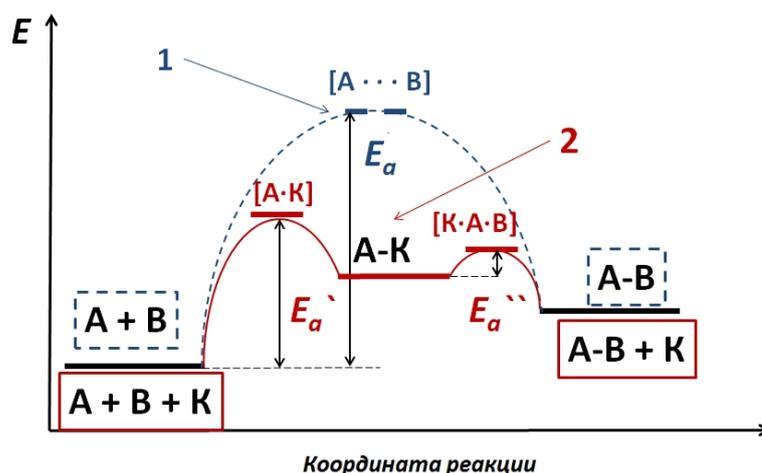


Рис. 2.7. Энергетические диаграммы некаталитической (1) и каталитической (2) реакций

В рассматриваемом случае (рис. 2.7) при добавлении катализатора К к исходным веществам А и В происходит следующее:

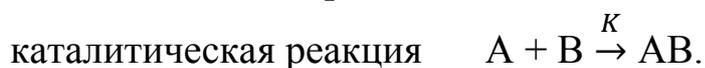
1-я стадия – через активированный комплекс $[A \dots K]$ образуется промежуточное соединение А-К, процесс характеризуется энергией активации E_a' :



2-я стадия – через активированный комплекс $[K \dots A \dots B]$ образуется конечный продукт А-В с регенерацией катализатора К, процесс характеризуется энергией активации E_a'' :



Т.к. катализатор не расходуется в процессе реакции, его принято указывать над стрелкой:

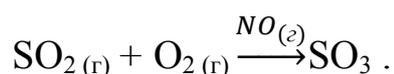


Как видно из рис. 2.7, реакционный путь в присутствии катализатора оказывается кинетически более выгодным, чем прямое взаимодействие исходных веществ. Сумма E_a' и E_a'' меньше энергии активации исходной некаталитической реакции E_a , поэтому скорость реакции увеличивается.

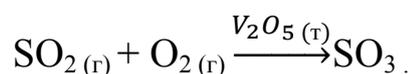
Катализатор не влияет на величины термодинамических функций, т.к. они определяются только начальным и конечным состояниями, т.е. природой реагирующих и образующихся веществ. Добавление катализатора не сделает возможным протекание термодинамически невозможного процесса.

Явление увеличения скорости при добавлении катализаторов называют **положительным катализом**. Явление уменьшения скорости при добавлении катализаторов называют **отрицательным катализом** или **ингибированием**, а сами вещества – **ингибиторами**.

Катализ бывает гомогенным и гетерогенным. Если катализатор и реагенты находятся в одной фазе (газ или жидкость) и процесс протекает в ее объеме, то это **гомогенный катализ**. Например,



Если катализатор и реагенты находятся в разных фазах и процесс протекает на поверхности их раздела, то это **гетерогенный катализ**. Например,

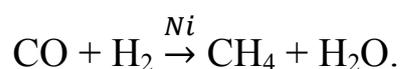
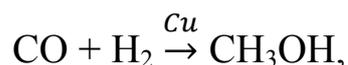


Для катализаторов характерны следующие свойства.

Активность катализатора – способность к превращению определенного количества веществ за единицу времени, отнесенная к единице массы или объема или площади поверхности катализатора. Чем меньше требуется катализатора для получения, например, 1 кг целевого вещества за 1 ч, тем выше активность катализатора.

Специфичность катализатора – способность ускорять только одну или группу однотипных реакций. Например, многие переходные металлы (платина, никель и т.д.) катализируют процессы гидрирования (присоединения водорода к ненасыщенным углеводородам), оксид алюминия катализирует реакции гидратации (присоединения воды).

Селективность катализатора – способность ускорять одну из возможных при данных условиях параллельных реакций. Например:

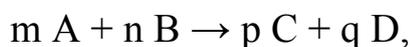


Среди каталитических процессов выделяют **автокатализ** (явление каталитического ускорения химической реакции одним из ее продуктов) и **ферментативный катализ** (реакции, протекающие с использованием биологических катализаторов белковой природы – **ферментов**). Особенность автокаталитической реакции заключается в том, что она протекает с постоянным возрастанием концентрации катализатора, поэтому в начальный период скорость реакции резко возрастает, затем по мере убыли реагентов уменьшается. Особенностью ферментативного катализа является высокая активность и высокая специфичность.

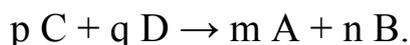
3 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

3.1 Термодинамическое условие химического равновесия

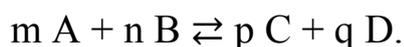
Если при химическом взаимодействии хотя бы одно из исходных веществ расходуется полностью, то реакцию считают необратимой, протекающей до конца. Многие химические реакции протекают обратимо, т.е. одновременно с протеканием *прямой реакции*:



продукты реакции реагируют между собой с образованием исходных веществ (*обратная реакция*):



Поэтому при написании обратимых процессов используют двойную стрелку, указывающую на то, что равновероятны как прямой, так и обратный процессы:



Особенность обратимых реакций состоит в том, что они не идут до конца и в системе всегда остается (в большем или меньшем количестве) каждое из исходных веществ.

Зависимость энергии Гиббса образования вещества от его термодинамической активности выражается изотермой Вант-Гоффа:

$$\Delta G_f = \Delta G_f^0 + R \cdot T \cdot \ln a ,$$

где ΔG_f^0 – стандартная энергия Гиббса образования вещества, a – активность вещества.

Активность вещества – величина, отражающая различие поведения веществ в идеальном и реальном состояниях. Для идеальных растворов активность представляет собой молярную концентрацию, для идеальных газов – парциальное давление, активность конденсированных сред (чис-

тых жидкостей и твёрдых веществ) принимают равной единице. Таким образом, для газофазных реакций изотерму Вант-Гоффа можно записать в виде

$$\Delta G_f = \Delta G_f^0 + R \cdot T \cdot \ln p.$$

Изменение энергии Гиббса химической реакции рассчитывается следующим образом:

$$\Delta G = \sum \Delta G_{f_{\text{прод}}} - \sum \Delta G_{f_{\text{исх}}}.$$

Для гомогенной газофазной реакции $m A + n B \rightleftharpoons p C + q D$ с учетом изотермы Вант-Гоффа выражение приобретает вид

$$\Delta G = p(\Delta G_{f,C}^0 + R \cdot T \cdot \ln p_C) + q(\Delta G_{f,D}^0 + R \cdot T \cdot \ln p_D) - m(\Delta G_{f,A}^0 + R \cdot T \cdot \ln p_A) - n(\Delta G_{f,B}^0 + R \cdot T \cdot \ln p_B).$$

В результате комбинации аналогичных слагаемых и некоторых математических преобразований получаем:

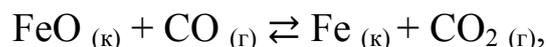
$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_C^p \cdot p_D^q}{p_A^m \cdot p_B^n}.$$

В неизолированной системе процесс происходит самопроизвольно, если ему соответствует уменьшение энергии Гиббса. В ходе химического превращения уменьшаются концентрации исходных веществ и увеличиваются концентрации продуктов реакции, затем наступает момент, когда энергия Гиббса достигнет минимального значения и любое дальнейшее изменение соотношения количеств веществ неизбежно приведет к увеличению G .

Равенство $\Delta G = 0$ является *термодинамическим условием химического равновесия*. Особенностью химического равновесия является неизменность состава реакционной смеси, количественно равновесное состояние системы характеризует константа равновесия K_p (индекс p указывает на то, что состав равновесной системы выражен через парциальные давления компонентов):

$$K_p = \frac{p^p \cdot p^q}{p^m \cdot p^n}.$$

Если обратимая реакция протекает в гетерогенной системе, например,



то константа равновесия K_p равна отношению равновесных парциальных давлений газообразных веществ (CO_2 и CO) и не зависит от абсолютных и относительных количеств веществ, находящихся в конденсированной фазе (Fe и FeO):

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}.$$

В момент равновесия $\Delta G = 0$, т.е.

$$0 = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln K_p,$$

тогда

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{R \cdot T} = -\frac{\Delta H^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta S^0}{R},$$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}}.$$

Чем больше значение константы равновесия, тем глубже протекает прямая реакция и тем больше в системе продуктов реакции. Чем меньше значение константы равновесия, тем глубже протекает обратная реакция и тем больше в системе исходных веществ.

Константа равновесия – величина безразмерная. Она не зависит от исходного состава реагирующей смеси и наличия катализатора. При постоянной температуре константа равновесия остается постоянной. Зависимость константы равновесия от температуры определяется тепловым эффектом химической реакции: для экзотермических реакций ($\Delta H < 0$) при увеличении температуры константа равновесия уменьшается, для эндотермических реакций ($\Delta H > 0$) – увеличивается.

3.2 Кинетическое условие химического равновесия

Скорость прямой реакции $m \text{ A} + n \text{ B} \rightarrow p \text{ C} + q \text{ D}$ описывает следующее кинетическое уравнение:

$$v_{np} = k_{np} \cdot C_A^m \cdot C_B^n.$$

Скорость обратной реакции $p C + q D \rightarrow m A + n B$ описывает кинетическое уравнение

$$v_{обр} = k_{обр} \cdot C_C^p \cdot C_D^q.$$

Общая скорость процесса $m A + n B \rightleftharpoons p C + q D$ будет описываться следующим образом:

$$\pm \frac{dC}{d\tau} = v_{np} - v_{обр} = k_{np} \cdot C_A^m \cdot C_B^n - k_{обр} \cdot C_C^p \cdot C_D^q.$$

С течением времени по мере протекания реакции концентрации исходных веществ А и В уменьшаются, следовательно, скорость прямой реакции тоже уменьшается, а концентрации продуктов реакции С и D увеличиваются, следовательно, скорость обратной реакции увеличивается. В определенный момент времени скорости прямой и обратной реакции станут равны друг другу (рис. 3.1).

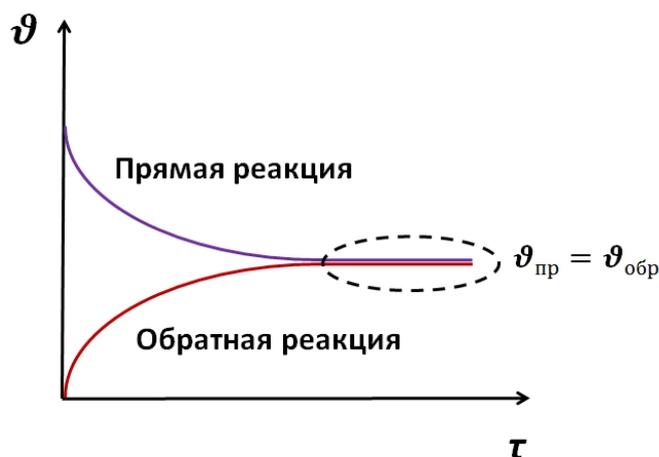


Рис. 3.1. Изменение скоростей при протекании обратимой реакции

Состояние системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной, называют **химическим равновесием**, а равенство $v_{np} = v_{обр}$ является кинетическим условием химического равновесия.

При химическом равновесии протекание как прямой, так и обратной реакции не прекращается. Но, т.к. скорость расходования и скорость обра-

зования одинаковы, то концентрации компонентов с течением времени не изменяются (рис. 3.2):

$$\pm \frac{dC}{d\tau} = 0.$$

Неизменяющиеся концентрации компонентов в момент равновесия называются **равновесными концентрациями** и обозначаются [A], [B], [C] и [D].

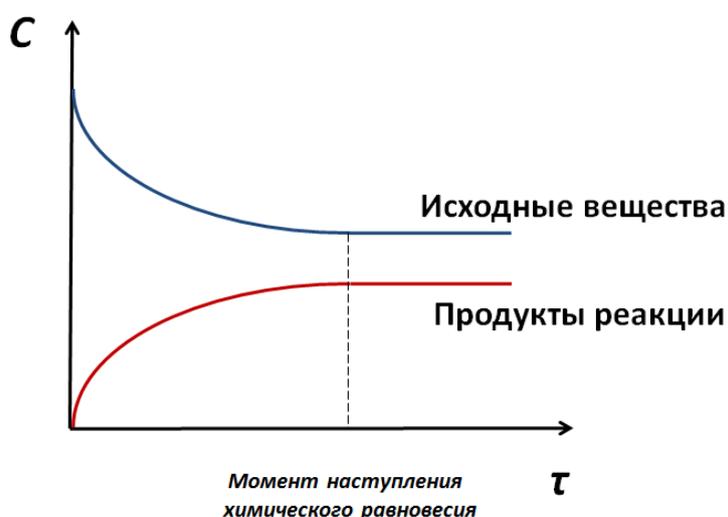


Рис. 3.2. Изменение концентраций исходных веществ и продуктов реакции при протекании обратимой реакции

В момент равновесия

$$v_{np} = v_{обр},$$

следовательно,

$$k_{np} \cdot [A]^m \cdot [B]^n = k_{обр} \cdot [C]^p \cdot [D]^q.$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакции – величина постоянная и называется константой равновесия K_c (индекс c указывает на то, что состав равновесной системы выражен через концентрации компонентов):

$$K_c = \frac{k_{np}}{k_{обр}} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}.$$

Данное выражение является математической записью **закона действующих масс** для **обратимой реакции**.

Для газофазных реакций константы равновесия K_p и K_c связаны соотношением

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n},$$

где

$$\Delta n = (p + q) - (m + n).$$

Для реакций, протекающих в растворе $K_p = K_c$ индекс обычно не указывают.

Константа равновесия зависит от природы реагентов, температуры и не зависит от исходных концентраций веществ в системе.

Поскольку при протекании обратимых реакций исходные вещества расходуются не полностью, количественной характеристикой глубины протекания химической реакции является степень превращения α :

$$\alpha = \frac{C_0(A) - [A]}{C_0(A)} = \frac{|\Delta C(A)|}{C_0(A)}.$$

Степень превращения показывает, какая доля вещества подверглась превращению, и изменяется от 0 (реакция не протекает в прямом направлении) до 1 или 100 % (реакция протекает в прямом направлении необратимо).

3.3 Смещение химического равновесия: принцип Ле Шателье

Химическое равновесие называют подвижным, т.к. оно может смещаться в ту или иную сторону. При неизменных внешних условиях положение равновесия сохраняется сколь угодно долго. Однако изменение температуры, концентрации реагентов, общего давления или объема системы приводит к нарушению равенства скоростей прямой и обратной реакций и, соответственно, к нарушению равновесия. Изменение условий по-разному влияет на скорости прямой и обратной реакций. Если при изменении внешних условий химическое равновесие нарушается так, что скорость прямой реакции становится больше скорости обратной, то говорят, что равновесие смещается вправо. Если же равновесие нарушается

так, что скорость прямой реакции становится меньше, чем скорость обратной, то говорят, что равновесие смещается влево.

Через некоторое время равенство скоростей восстановится, но новое равновесие будет характеризоваться новым равенством скоростей прямой и обратной реакций и новыми равновесными концентрациями всех веществ в системе.

Анри Ле Шателье сформулировал принцип, ныне носящий его имя, который определяет направление смещения равновесия:

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия.

Смещение равновесия может быть вызвано изменением концентрации одного из компонентов: добавлением вещества в равновесную систему или выводом его из системы. При увеличении концентрации какого-либо компонента усиливается процесс, протекающий с уменьшением его концентрации, т.е. тот, в котором он выступает в роли исходного вещества, а при уменьшении концентрации – процесс, протекающий с увеличением его концентрации, т.е. тот, в котором он выступает в роли продукта реакции.

Например, если в равновесную систему $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3$ добавить извне O_2 , то в системе усиливается процесс, стремящийся понизить концентрацию O_2 . Таким процессом является прямая реакция SO_2 с O_2 с образованием SO_3 . Таким образом, равновесие в системе сместится в сторону образования SO_3 . К этому же выводу можно прийти при анализе выражения для константы равновесия:

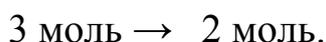
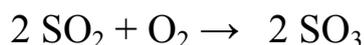
$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

Константа равновесия – величина постоянная, поэтому при увеличении концентрации O_2 (знаменатель в данном выражении) должна возрасти концентрация SO_3 (числитель). Таким образом, повышение концентрации O_2 сдвинет равновесие к более полному использованию SO_2 и к большему выходу SO_3 .

Если же концентрацию кислорода снизить, то усилится процесс, ее восполняющий, т.е. процесс образования кислорода при разложении оксида серы (IV) (обратная реакция).

Давление имеет существенное значение при протекании реакций, в которых участвуют газообразные вещества, т.к. чем больше количество моль газообразных веществ, тем больше занимаемый ими объем и больше давление.

Увеличение давления аналогично действию уменьшения объема, что приводит к увеличению концентрации газообразных веществ. Если при установившемся равновесии повысить давление, то будет усиливаться реакция, сопровождающаяся понижением давления, т.е. уменьшением объема (количества моль) газообразных веществ. В данном случае равновесие сместится вправо, в сторону продуктов реакции, т.к. именно в ходе прямой реакции происходит уменьшение количества моль газообразных веществ:

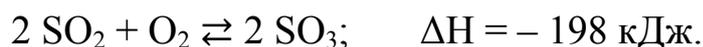


Если давление снизить, то равновесие сместится в сторону реакции, сопровождающейся повышением давления, то есть в сторону увеличения количества моль газообразных продуктов. В данном примере это будет реакция разложения SO_3 (обратная реакция):



При повышении температуры, т.е. при подведении теплоты к равновесной системе, должен усилиться процесс, который будет снижать температуру окружающей среды путем поглощения избытка энергии (т.е. эндотермический процесс). При уменьшении температуры, т.е. отведении теплоты от системы, должен усилиться процесс, который будет повышать температуру окружающей среды путем выделения энергии (т.е. экзотермический процесс).

Процесс образования SO_3 (прямая реакция) является экзотермическим, разложение SO_3 (обратная реакция) – эндотермическим:



Поэтому при повышении температуры равновесие сместится влево (в сторону протекания обратной эндотермической реакции), а при понижении температуры – вправо (в сторону протекания прямой экзотермической реакции).

Введение катализаторов в равновесную систему не вызывает смещения равновесия, т.к. катализатор увеличивает скорость как прямой, так и обратной реакции. Но введение катализатора позволяет сократить время достижения равновесия.

3.4 Ионные равновесия в растворах

3.4.1 Электролитическая диссоциация

Под диссоциацией (от лат. *dissociatio* – разделение, разъединение) в широком смысле понимают распад сложных химических соединений на составляющие компоненты (радикалы, ионы и др.). Распад может происходить под действием различных факторов (температуры, растворителя, электромагнитного излучения и др.).

Электролитической диссоциацией называют распад растворенного вещества на ионы под действием молекул растворителя.

При попадании вещества в воду в первую очередь начинается процесс сольватации (от лат. *solvo* – растворяю) – процесс межмолекулярного взаимодействия частиц растворенного вещества и молекул растворителя. Сольватация в водных растворах называется гидратацией (от греч. *hydor* – вода). Молекула воды является биполярной (диполь) (рис. 3.3).

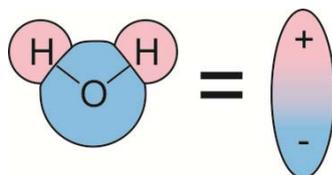


Рис. 3.3. Строение молекулы воды

Поэтому в ряде случаев взаимодействие биполярной молекулы воды с веществом при его растворении приводит к разрыву связи с образовани-

ем гидратированных ионов. Протекание данного процесса возможно, если вещество имеет ионную кристаллическую решетку (рис. 3.4, а) или молекулярное строение при наличии полярной ковалентной связи (рис. 3.4, б).

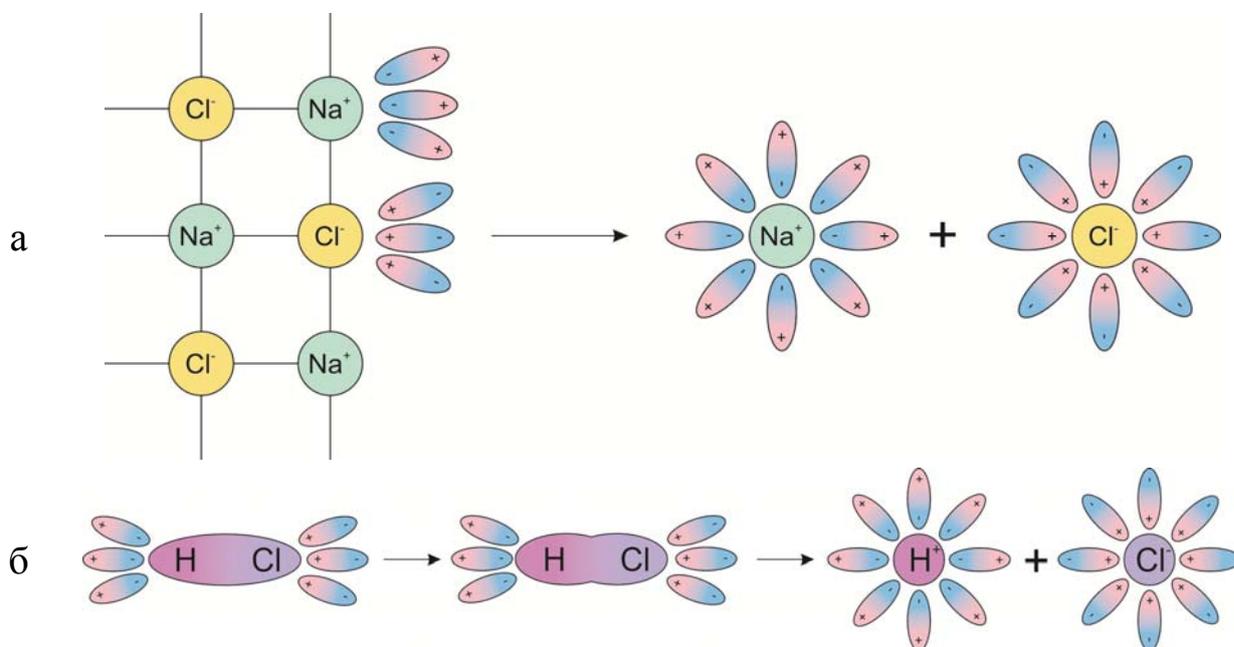
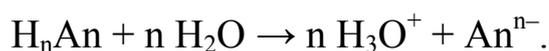


Рис. 3.4 Схемы электролитической диссоциации соединений с ионной (а) и ковалентной полярной (б) связью

В результате протекания электролитической диссоциации в растворе образуются ионы – частицы вещества, которые несут заряд: если заряд положительный, то ион называют катионом (далее обозначается символом Kt^{n+}), если заряд отрицательный, то ионы называют анионом (далее обозначается символом An^{n-}). Таким образом, раствор, в котором теперь присутствуют подвижные ионы, становится электропроводным.

По признаку наличия электрической проводимости растворов и расплавов все вещества можно разделить на две большие группы: **электролиты** (распадаются в растворе на ионы и, следовательно, их растворы проводят электрический ток) и **неэлектролиты** (не распадаются в растворе на ионы и, следовательно, их растворы не проводят электрический ток). К неэлектролитам относятся большинство органических соединений, простые вещества и оксиды, к электролитам – органические и неорганические кислоты, основания и соли.

Теорию электролитической диссоциации в 80-х годах XIX века предложил выдающийся шведский химик С. Аррениус. С точки зрения теории электролитической диссоциации *кислотой* называется соединение, диссоциирующее в водном растворе с образованием гидратированных водородных ионов (ионов гидроксония) и аниона кислотного остатка. Процесс диссоциации кислот можно представить в виде схемы:



Такое уравнение подчеркивает, что ионы в водном растворе не изолированы, а связаны с молекулами растворителя. Для иона H^+ это взаимодействие очень характерно: благодаря его связыванию с неподеленной электронной парой атома кислорода молекулы H_2O образуют достаточно прочный комплекс $[\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}]^+$ или, как его условно называют, ион гидроксония H_3O^+ . Конечно, молекулы воды взаимодействуют и с анионами, но это обстоятельство в уравнениях диссоциации обычно не отражают просто по традиции (и чтобы не загромождать уравнения).

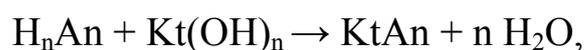
Для упрощения записи вместо иона гидроксония записывается просто ион водорода:



С точки зрения теории электролитической диссоциации *основанием* называется соединение, диссоциирующее в водном растворе с образованием катиона металла (или сложного катиона, например, катиона аммония) и гидроксид-иона. Процесс диссоциации оснований можно представить в виде схемы:



С точки зрения электролитической диссоциации *соли* можно рассматривать как продукт взаимодействия кислоты и основания:

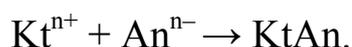


поэтому процесс их электролитической диссоциации можно представить в виде схемы:



Представление об электролитах хорошо иллюстрируется таблицей растворимости кислот, оснований и солей, показывающей, что любую кислоту, основание или соль можно представить как сочетание катиона и аниона, и формула вещества может быть записана как KtAn (исключение – органические кислоты и соли, в которых на первом месте традиционно записывается анион). Причем общим признаком для всех кислот будет наличие катиона водорода H^+ на месте катиона Kt^{n+} , а общим признаком для всех оснований – наличие гидроксид-ион OH^- на месте аниона An^{n-} .

Наряду с процессом диссоциации на ионы, в растворах происходит и обратный процесс – *ассоциация* (от лат. *associatio* – соединение). Это процесс соединения ионов в нейтральные молекулы за счет электростатического взаимодействия:



Таким образом, электролитическая диссоциация – это *обратимая химическая реакция*, к которой применимы те же закономерности, что и к любому другому химическому равновесию.

Количественно процесс диссоциации может быть охарактеризован степенью диссоциации α (частный случай степени превращения).

Степень электролитической диссоциации α – это отношение числа распавшихся на ионы молекул ($n_{\text{дисс}}$) к общему числу молекул ($n_{\text{общ}}$), изначально попавших в раствор:

$$\alpha = \frac{n_{\text{дисс}}}{n_{\text{общ}}} = \frac{C_{\text{дисс}}}{C_{\text{общ}}}.$$

Степень диссоциации α может измеряться в долях единицы или в процентах:

$\alpha = 0$, если диссоциация отсутствует;

$\alpha = 1$ или $\alpha = 100\%$ при полной диссоциации электролита.

Электролиты, практически полностью распавшиеся на ионы, называют **сильными**. Процесс ассоциации протекает незначительно, недиссоциированных молекул очень мало, практически все вещество существует в растворе в виде ионов, степень диссоциации близка к 1 или 100%. К сильным электролитам относятся практически все соли, щелочи (гидро-

ксиды щелочных и щелочно-земельных металлов: LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂ и др.), некоторые неорганические кислоты (HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄).

Электролиты, частично распавшиеся на ионы, называют *слабыми*. Процесс ассоциации протекает значительно. Ионы присутствуют, но их мало, большая часть вещества существует в растворе в виде недиссоциированных молекул. Степень диссоциации α мала. К слабым электролитам относятся все остальные кислоты и основания, не представленные выше.

Для количественного описания процесса диссоциации также используется константа равновесия K , которая в данном случае будет называться *константой диссоциации* K_d .

Для процесса диссоциации фтороводородной кислоты, выражаемого уравнением:



константа диссоциации будет выглядеть следующим образом:

$$K_d(\text{HF}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]}.$$

Для процесса диссоциации гидроксида аммония, выражаемого уравнением



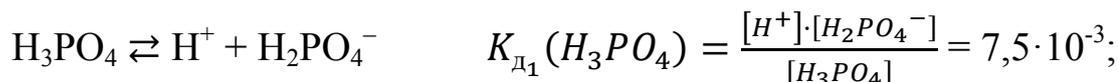
константа диссоциации будет выглядеть следующим образом:

$$K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}.$$

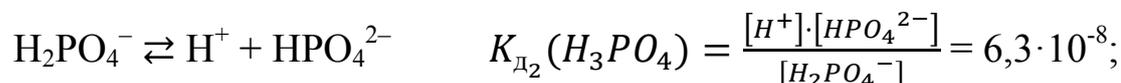
Значения K_d для сильных электролитов часто бывают настолько велики, что их не удастся измерить непосредственно. Значения K_d для слабых электролитов меньше 1. Причем, чем меньше значение константы диссоциации, тем больше равновесие смещено в сторону недиссоциированных молекул, т.е. тем слабее электролит. Например, фтороводородная кислота ($K_d = 6,6 \cdot 10^{-4}$) более сильный электролит, чем уксусная кислота ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Многоатомные кислоты и основания диссоциируют ступенчато и каждой ступени соответствует своя константа диссоциации. Например:

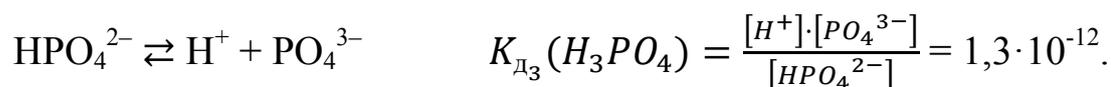
1 ступень:



2 ступень:



3 ступень:



Каждая последующая стадия протекает слабее предыдущей:

$$K_{\text{д}_1}(\text{H}_3\text{PO}_4) > K_{\text{д}_2}(\text{H}_3\text{PO}_4) > K_{\text{д}_3}(\text{H}_3\text{PO}_4).$$

Суммарно:



$$K_{\text{д}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = K_{\text{д}_1} \cdot K_{\text{д}_2} \cdot K_{\text{д}_3};$$

$$K_{\text{д}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \cdot \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]};$$

$$K_{\text{д}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}.$$

Электролитическая диссоциация – процесс обратимый, к ней применимы те же закономерности, что и к любому другому химическому равновесию, в том числе и принцип Ле Шателье.

Вода является полноправным участником процесса диссоциации, поэтому в общем случае уравнение диссоциации должно быть записано следующим образом:



Если разбавлять раствор слабого электролита, т.е. добавлять в него воду, то по принципу Ле Шателье должен усиливаться процесс, связанный с расходом воды, т.е. прямая реакция – распад молекул на ионы.

Иными словами, *при разбавлении растворов слабых электролитов степень диссоциации возрастает.*

Количественно эта закономерность описывается **законом разбавления Оствальда**.

Рассмотрим электролит HF, молекулы которого распадаются в растворе на два иона – катион H^+ и анион F^- :



Фактически степень диссоциации α представляет собой *долю* распавшихся молекул. Если общую концентрацию электролита (C_m , моль/л) умножить на эту долю, то получим концентрацию любого из ионов. Иными словами, $[H^+] = [F^-] = \alpha \cdot C_m$.

Концентрация молекул электролита, которые остались в растворе недиссоциированными – $[HF]$, будет равна разнице между исходным количеством, которое соответствует общей концентрации C_m , и количеством распавшихся молекул, которое соответствует $\alpha \cdot C_m$, т.е.

$$[HF] = C_m - \alpha \cdot C_m = (1 - \alpha) \cdot C_m.$$

Подставив полученные значения концентраций в уравнения для расчета константы диссоциации, получим:

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [F^-]}{[HF]} = \frac{\alpha \cdot C_m \cdot \alpha \cdot C_m}{(1 - \alpha) \cdot C_m} = \frac{\alpha^2 \cdot C_m}{1 - \alpha}.$$

Этот закон, установленный физикохимиком В. Оствальдом в 1888 г., позволяет, в частности, с высокой точностью определять константы диссоциации многих веществ, поскольку величину степени диссоциации α удается опытным путем связать с электропроводностью раствора.

В случае сильных электролитов, когда α близка к 1, знаменатель дроби стремится к нулю, а константа диссоциации K_d – к бесконечности. Однако в случае *слабых* электролитов величина $(1 - \alpha)$ очень мало отличается от единицы, таким образом, для слабых электролитов закон разбавления Оствальда можно записать в более простом виде:

$$K_d = \alpha^2 \cdot C_m$$

или

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_m}}$$

Таким образом, степень диссоциации электролита обусловлена:

1) силой электролита, т.е. чем меньше значение константы диссоциации, тем сильнее равновесие смещено влево (в сторону процесса ассоциации) и, следовательно, тем меньше степень диссоциации электролита.

2) концентрацией электролита, т.е. при разбавлении раствора уменьшается концентрация и возрастает степень диссоциации слабого электролита. Наоборот, чем концентрированнее раствор, тем меньше степень диссоциации α .

На состояние равновесия в растворе слабого электролита согласно принципу Ле Шателье оказывают влияние изменение температуры и концентраций ионов, входящих в его состав. При добавлении в раствор слабой кислоты или основания соли с одноименным ионом резко возрастает концентрация продукта реакции, что приводит к смещению равновесия в сторону обратной реакции и уменьшению степени диссоциации. Электролитическая диссоциация является эндотермическим процессом, поэтому с ростом температуры степень диссоциации увеличивается.

3.4.2 Диссоциация воды

Тщательно очищенная от посторонних примесей вода обладает определенной электрической проводимостью: при 273 К удельная электрическая проводимость воды составляет $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а при 289 К – $6,2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Это может быть объяснено тем, что молекулы воды тоже частично диссоциируют на ионы H^+ и OH^- :



При измерении электропроводности воды установлено, что в 1 литре ее (при 25°C) распадается на ионы только лишь одна десятимиллионная часть моля. 1 литр воды весит 1000 г (при 4°C), масса 1 моля воды 18 г, следовательно, молярная концентрация воды равна:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,6 \frac{\text{моль}}{\text{л}} .$$

При диссоциации образуется равное число ионов H^+ и OH^- :

$$[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}.$$

Исходя из этих данных, можно вычислить значение константы диссоциации воды:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = \frac{1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7}}{55,6} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{55,6} = 2 \cdot 10^{-16}.$$

В водных растворах масса воды в большинстве случаев очень велика по сравнению с массой растворенного вещества, и количество ее в 1 литре раствора можно считать постоянным. Тогда выражение для константы можно переписать следующим образом:

$$K_d(H_2O) \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-].$$

Данную константу называют *ионным произведением воды* и она, как и константа равновесия, является величиной постоянной при данной температуре. Так, для 25°C (298 K):

$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Концентрацию водородных ионов обычно выбирают для характеристики среды. В большинстве расчетов, относящихся к кислотно-основному равновесию, концентрации (а также и другие величины) удобно выражать логарифмически – в виде отрицательных логарифмов этих величин, обозначаемых знаком «р». Тогда:

$$-\lg[H^+] = pH,$$

$$-\lg[OH^-] = pOH.$$

Величину pH называют *водородным показателем*, а величину pOH – *гидроксильным показателем*.

Таким образом, ионное произведение воды тоже можно выразить в логарифмическом виде:

$$pH + pOH = pK_{H_2O} = 14.$$

Водные растворы различных соединений могут давать кислую, щелочную или нейтральную реакцию, которая зависит от соотношения концентраций ионов H^+ и OH^- в растворе.

В *нейтральной среде* концентрации ионов H^+ и OH^- равны между собой:

$$[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

и

$$pH = pOH = 7.$$

Если в воду добавить кислоту, то начинает протекать диссоциация по уравнению

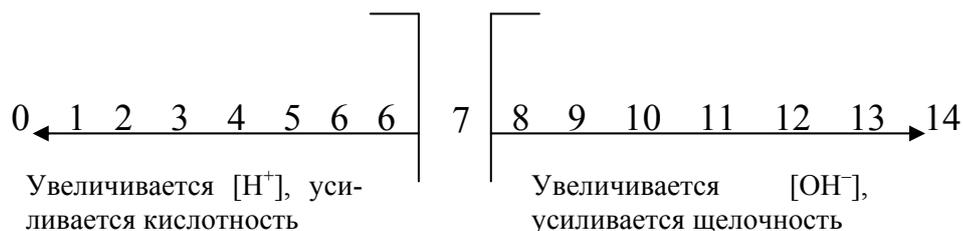


При этом резко возрастает концентрация ионов H^+ и, согласно принципу Ле Шателье, диссоциация воды подавляется (равновесие $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ смещается влево). Ионное произведение воды не изменяется, концентрация ионов OH^- уменьшается. При значениях $pH < 7$, среда называется *кислой*.

Если в воду добавить основание, то начинает протекать диссоциация по уравнению



При этом резко возрастает концентрация ионов OH^- и, согласно принципу Ле Шателье, диссоциация воды подавляется (равновесие $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ смещается влево). Ионное произведение воды не изменяется, концентрация ионов H^+ уменьшается. При значениях $pH > 7$ среда называется *щелочной*.



3.4.3 Ионообменные реакции

Химические реакции в растворах электролитов протекают, как правило, с высокими скоростями, т.к. в растворах электролитов присутствуют ионы – частицы, обладающие высокой подвижностью и высокой реакционной способностью. Таким образом, химические свойства раствора электролита складываются из свойств образующих его ионов. Реакции в растворах электролитов, при которых не происходит изменения зарядов ионов, входящих в соединения, называются **ионообменными реакциями**. Согласно правилу Бертолле,

равновесие в ионообменных реакциях смещается в сторону образования наименее диссоциированных или наименее растворимых соединений.

Это можно объяснить тем, что основным фактором, влияющим на смещение равновесия в растворах электролитов, является изменение концентрации ионов, а при образовании слабого электролита или малорастворимого соединения один или несколько ионов выводятся из реакционной зоны, что, в соответствии с принципом Ле Шателье, приводит к более полному протеканию данной реакции. Малорастворимые соединения выводятся из зоны реакции в виде осадка или газа, слабые электролиты – в виде молекул или сложных малодиссоциирующих ионов, в том числе комплексных. Таким образом, условием протекания ионообменных реакций в растворах является образование слабого электролита или малорастворимого соединения.

Для рассмотрения механизма протекания ионообменных реакций их традиционно записывают не только в молекулярном виде, но и в ионно-молекулярном (полном и сокращенном). **Полный ионно-молекулярный вид** показывает все частицы, которые присутствовали в системе, как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, **сокращенный** – только те, которые принимали участие в реакции (т.е. подверглись химическому превращению). При этом следует помнить, что только сильные и растворимые электролиты находятся в растворе преимущественно в виде ионов, неэлектролиты находятся в растворе исключительно в виде молекул,

слабые электролиты и нерастворимые сильные электролиты – преимущественно в виде молекул.

3.4.4 Гидролиз

При растворении солей слабых кислот или слабых оснований в воде происходит химическое взаимодействие между ионами соли и ионами воды, сопровождающееся образованием слабого электролита (слабой кислоты или аниона кислой соли, слабого основания или катиона основной соли). Эта реакция называется гидролизом соли. В результате гидролиза появляется избыточное количество ионов H^+ или OH^- , поэтому растворы гидролизующихся солей имеют кислую или щелочную реакцию.

Равновесие реакции гидролиза может быть охарактеризовано степенью гидролиза соли h или константой гидролиза K_r .

Под степенью гидролиза подразумевают величину, показывающую, какая часть от общего количества растворенной соли подвергается гидролизу, т.е. отношение количества гидролизированных молекул $n_{гидр}$ (или $C_{гидр}$) к общему числу молекул соли $n_{общ}$ (или $C_{общ}$):

$$h = \frac{n_{гидр}}{n_{общ}} = \frac{C_{гидр}}{C_{общ}}.$$

Согласно теории электролитической диссоциации соль можно рассматривать как продукт взаимодействия основания и кислоты. Соль в растворе практически полностью диссоциирует по схеме



Различают четыре типа солей.

I. Соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой

Данный вид солей гидролизу не подвергается, т.к. взаимодействие соли с водой не сопровождается образованием слабого электролита, т.е. не выполняется условие протекания ионообменных реакций в растворе. В этом случае нет избытка ионов H^+ или OH^- , поэтому раствор имеет нейтральную реакцию ($pH = 7$).

II. Соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой

Данный вид солей гидролизуются по аниону, т.е. согласно схеме



В растворе образуется избыток гидроксид-ионов, среда становится щелочной.

Например,

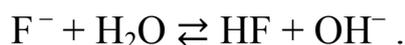


K^+ – катион сильного основания KOH,

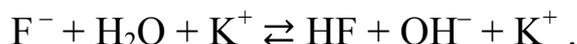
F^- – анион слабой кислоты HF,

следовательно, гидролиз идет по аниону.

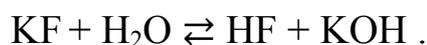
Уравнение гидролиза в сокращенном ионно-молекулярном виде:



Для записи уравнения гидролиза в полном ионно-молекулярном виде добавим ионы, которые образовались при диссоциации, но не взаимодействовали с водой (в гидролизе не участвовали) – катион K^+ :



Для записи уравнения гидролиза в молекулярном виде составим из ионов формулы молекул:



Константа данного равновесия, в соответствии с уравнением в сокращенном ионно-молекулярном виде, записывается так:

$$K = \frac{[\text{HF}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{F}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} .$$

Т.к. концентрация воды при гидролизе изменяется очень мало, то ее можно принять постоянной и, умножая константу равновесия на концентрацию воды, получаем константу гидролиза K_2 :

$$K_2(\text{KF}) = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] ,$$

$$K_2(\text{KF}) = \frac{[\text{HF}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]}.$$

Количественно константа гидролиза связана с константой диссоциации соответствующего слабого электролита:

$$K_2(\text{KF}) = \frac{[\text{HF}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{F}^-] \cdot [\text{H}^+]} \cdot \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{d}}(\text{HF})}.$$

Таким образом, чем слабее электролит (чем меньше значение константы диссоциации), тем сильнее протекает гидролиз (тем больше значение константы гидролиза).

Соли, образованные многоатомными слабыми кислотами, гидролизуются ступенчато:

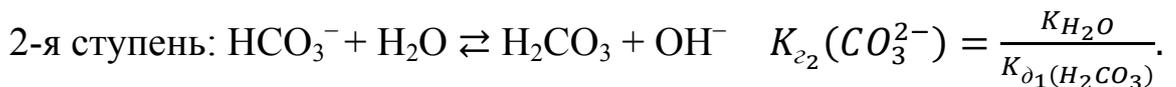
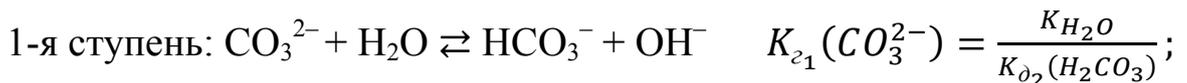


Na^+ – катион сильного основания NaOH,

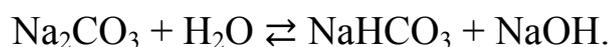
CO_3^{2-} – анион слабой кислоты H_2CO_3 ,

следовательно, гидролиз идет по аниону.

Уравнение гидролиза в сокращенном ионно-молекулярном виде:



Накопление в растворе гидроксид-ионов приводит к смещению равновесия гидролиза по 2-й ступени в обратную сторону (сторону образования HCO_3^-). Т.к. $K_{\text{d}_1}(\text{H}_2\text{CO}_3) \gg K_{\text{d}_2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$, то $K_{21}(\text{CO}_3^{2-}) \gg K_{22}(\text{CO}_3^{2-})$, и, следовательно, вторую и последующие ступени гидролиза можно не учитывать, и общее молекулярное уравнение гидролиза имеет вид



Таким образом, при гидролизе солей, содержащих анионы слабых одноатомных кислот, образуются молекулы слабой кислоты, а при гидро-

лизе солей, содержащих анионы слабых многоатомных кислот, – только кислые соли.

III. Соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой

Данный вид солей гидролизуеться по катиону, т.е. согласно схеме



В растворе образуется избыток ионов водорода, среда становится кислой ($pH < 7$).

Например,

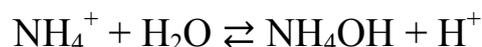


NH_4^+ – катион слабого основания NH_4OH ,

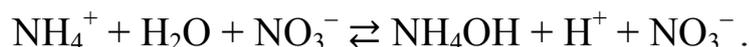
NO_3^- – анион сильной кислоты HNO_3 ,

следовательно, гидролиз идет по катиону.

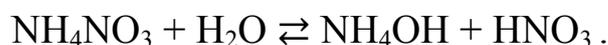
Уравнение гидролиза в сокращенном ионно-молекулярном виде:



Для записи уравнения гидролиза в полном ионно-молекулярном виде добавим ионы, которые образовались при диссоциации, но не взаимодействовали с водой (в гидролизе не участвовали) – нитрат-анион NO_3^- :



Для записи уравнения гидролиза в молекулярном виде составим из ионов формулы молекул:



Константа данного равновесия имеет вид

$$K = \frac{[NH_4OH] \cdot [H^+]}{[NH_4^+] \cdot [H_2O]} .$$

Т.к. концентрация воды при гидролизе изменяется очень мало, то ее можно принять постоянной и, умножая константу равновесия на концентрацию воды, получаем константу гидролиза K_2 :

$$K_2(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Количественно константа гидролиза связана с константой диссоциации соответствующего слабого электролита:

$$\begin{aligned} K_2(\text{NH}_4\text{NO}_3) &= \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{NH}_4\text{OH}]} = \\ &= \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_0(\text{NH}_4\text{OH})} \end{aligned}$$

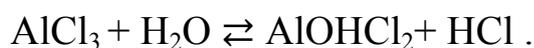
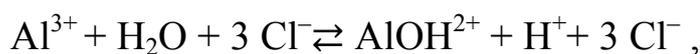
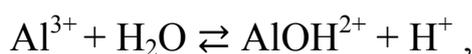
Соли, образованные многоатомными слабыми основаниями, гидролизуются ступенчато:



Al^{3+} – катион слабого основания $\text{Al}(\text{OH})_3$,

Cl^- – анион сильной кислоты HCl ,

следовательно, гидролиз идет по катиону, причем, как и при гидролизе солей многоатомных кислот, преимущественно по 1-й ступени:



Таким образом, при гидролизе солей, содержащих катионы слабых одноатомных оснований, образуются молекулы слабого основания, а при гидролизе солей, содержащих катионы многоатомных оснований, – только основные соли.

Равновесие гидролиза только по катиону или только по аниону в большинстве случаев смещено в сторону исходных веществ, т.к. большинство слабых кислот и оснований более сильные электролиты, чем вода. Чтобы ослабить гидролиз, в растворы солей слабых оснований добавляют кислоту, тем самым увеличивая концентрацию продукта реакции H^+ ,

что, согласно принципу Ле Шателье, смещает равновесия влево. В растворы солей слабых кислот добавляют щелочь, тем самым увеличивая концентрацию продукта реакции OH^- , что, согласно принципу Ле Шателье, смещает равновесия влево. Т.к. гидролиз – процесс эндотермический, то повышение температуры усилит протекание гидролиза, снижение температуры – ослабит.

IV. Соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой

Данный вид солей гидролизуется и по аниону, и по катиону. Причем в результате гидролиза образуются как ионы водорода, так и гидроксид-ионы, явного избытка определенных ионов нет, смещения равновесия не происходит, гидролиз протекает полностью до образования молекул слабых электролитов. Среда близка к нейтральной, может иметь как слабо-кислую, так и слабощелочную реакцию в зависимости от соотношения констант диссоциации слабых кислоты и основания.

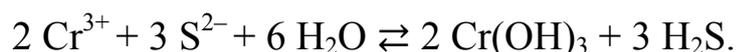
Например,



Cr^{3+} – катион слабого основания $\text{Cr}(\text{OH})_3$,

S^{2-} – анион слабой кислоты H_2S .

Ионно-молекулярное уравнение гидролиза имеет вид:



Из уравнения видно, что в растворе не возникает избытка ионов H^+ или OH^- , смещения равновесия в обратную сторону не происходит, гидролиз протекает до конца:



Константа гидролиза в данном случае имеет вид

$$K_2(\text{Cr}_2\text{S}_3) = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})_3]^2 \cdot [\text{H}_2\text{S}]^3}{[\text{Cr}^{3+}]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^3},$$

$$K_2(\text{Cr}_2\text{S}_3) = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})_3]^2 \cdot [\text{H}_2\text{S}]^3}{[\text{Cr}^{3+}]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^3} \cdot \frac{[\text{H}^+]^6 \cdot [\text{OH}^-]^6}{[\text{H}^+]^6 \cdot [\text{OH}^-]^6},$$

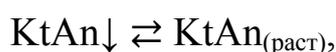
$$K_2(\text{Cr}_2\text{S}_3) = [\text{H}^+]^6 \cdot [\text{OH}^-]^6 \cdot \frac{1}{\left(\frac{[\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3}{[\text{Cr}(\text{OH})_3]}\right)^2} \cdot \frac{1}{\left(\frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}\right)^3},$$

$$K_2(\text{Cr}_2\text{S}_3) = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^6}{K_{\text{d}}^2(\text{Cr}(\text{OH})_3) \cdot K_{\text{d}}^3(\text{H}_2\text{S})}.$$

В случае гидролиза солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, как одноатомных, так и многоатомных, процесс протекает до конца – до образования соответствующих оснований и кислот.

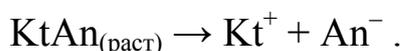
3.4.5 Образование малорастворимых соединений

Одним из специфических равновесий, которые возможны в водных растворах, является равновесие в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита. Большая часть веществ обладает ограниченной растворимостью в воде или других растворителях, поэтому в растворах таких веществ одновременно протекают два процесса: процесс растворения твердой фазы и обратный ему процесс образования осадка. Когда скорости этих процессов совпадают, в растворе устанавливается динамическое равновесие между соединением в твердой фазе ($\text{KtAn}\downarrow$) и молекулами, перешедшими в раствор ($\text{KtAn}_{(\text{раст})}$):

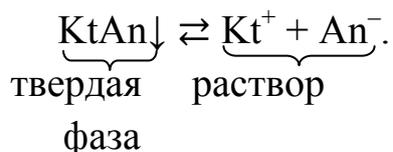


такой раствор называют **насыщенным**.

При растворении сильного электролита происходит диссоциация:



Поэтому суммарно равновесие в насыщенном растворе малорастворимого электролита описывается уравнением:



Константу равновесия данного процесса можно представить следующим образом:

$$K = \frac{[Kt^{n+}] \cdot [An^{n-}]}{[KtAn \downarrow]}.$$

Поскольку процесс является гетерогенным, т.е. протекает на поверхности осадка, концентрация твердой фазы не влияет на константу равновесия. Поэтому ее можно переписать в виде

$$PP(KtAn) = [Kt^{n+}] \cdot [An^{n-}].$$

Данную величину называют *произведением растворимости* и она представляет собой произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в насыщенном растворе. Произведение растворимости является частным случаем константы равновесия для гетерогенных систем и постоянно при данной температуре. Если молекула электролита при диссоциации образует несколько одинаковых ионов, то в выражении для ПР концентрации соответствующих ионов должны быть возведены в степени, равные стехиометрическим коэффициентам.

Например, для сульфата бария равновесие выглядит следующим образом:



и выражение для произведения растворимости имеет вид

$$PP(BaSO_4) = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}].$$

А для фосфата кальция равновесие выглядит следующим образом:



выражение для произведения растворимости имеет вид

$$PP(Ca_3(PO_4)_2) = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2.$$

Значение ПР позволяет рассчитать *растворимость S*, т.е. молярную концентрацию малорастворимого соединения в насыщенном растворе, и определить, какая соль более растворима.

Например, если растворимость сульфата бария обозначить как *S*, то согласно уравнению равновесия $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S$.

Преобразуя выражения для произведения растворимости, получаем

$$PP(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot S = S^2 ,$$

следовательно,

$$S (\text{BaSO}_4) = \sqrt{PP} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{л}} .$$

Аналогично для фосфата кальция согласно уравнению равновесия $[\text{Ca}^{2+}] = 3 S$, а $[\text{PO}_4^{3-}] = 2 S$.

Преобразуя выражения для произведения растворимости, получаем

$$PP(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3 S)^3 \cdot (2 S)^2 = 36 S^5 ,$$

следовательно,

$$S (\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \sqrt[5]{\frac{PP}{36}} = \sqrt[5]{\frac{1,0 \cdot 10^{-29}}{36}} = 7,7 \cdot 10^{-7} \frac{\text{моль}}{\text{л}} .$$

Таким образом, фосфат кальция менее растворим, чем сульфат бария.

Знание величин ПР позволяет установить, образуется ли в данных условиях осадок. Малорастворимое соединение начинает выпадать в осадок тогда, когда произведение концентраций ионов данного электролита в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, достигает величины ПР.

Для равновесия



условие выпадения осадка выглядит следующим образом:

$$C_m^m(Kt^{n+}) \cdot C_n^n(An^{m-}) \geq PP (Kt_m An_n) .$$

На состояние равновесия в растворе малорастворимого соединения согласно принципу Ле Шателье оказывает влияние изменение температуры и концентраций ионов, входящих в состав электролита.

Для большинства солей процесс растворения эндотермический ($\Delta H_{\text{раст}} > 0$), поэтому увеличение температуры приводит к увеличению значения ПР и равновесие смещается в сторону растворения осадка (вправо). Если же процесс растворения экзотермический ($\Delta H_{\text{раст}} < 0$), то увели-

чение температуры приводит к уменьшению значения ПР, равновесие смещается в сторону образования осадка (влево).

Изменение концентрации одного из ионов, входящих в состав электролита, значение ПР не изменит, но изменит концентрацию продукта реакции: при уменьшении концентрации одного из ионов равновесие сместится в сторону растворения осадка, при увеличении концентрации любого иона – в сторону образования осадка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химия относится к числу естественных наук, изучающих окружающий нас мир со всем богатством его форм и многообразием происходящих в нем явлений.

Вся природа, весь мир объективно существуют вне и независимо от сознания человека. Мир материален; все существующее представляет собой различные виды движущейся материи, которая всегда находится в состоянии непрерывного движения, изменения и развития. Движение, как постоянное изменение, присуще материи в целом и каждой мельчайшей ее частице.

Формы движения материи разнообразны. Нагревание и охлаждение тел, излучение света, химические превращения, жизненные процессы – все это различные формы движения материи. Одни формы движения материи могут переходить в другие. Эти переходы свидетельствуют о единстве и непрерывной связи качественно различных форм движения.

При всех разнообразных переходах одних форм движения в другие соблюдается основной закон природы – закон вечности материи и ее движения.

Основная общая задача химии – предсказание временного хода химического процесса и конечного результата в различных условиях на основании данных о строении и свойствах молекул веществ, составляющих данную систему. Изучение закономерностей протекания и равновесия химических реакций, а также связи этих закономерностей с особенностями внутреннего строения молекул являются важнейшим условием для количественного обоснования конкретных технологических процессов, усовершенствования используемых и разработки новых. Знание условий приводит к возможности управлять процессами и обеспечивает наиболее быстрое и полное проведение реакций в нужном направлении и при параметрах, наиболее приемлемых для заводских масштабов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Коровин, Н.В. Общая химия [Текст] : учеб. для вузов по техн. направлениям и специальностям / Н. В. Коровин. –7-е изд., испр. – М. : Высш. шк., 2006. – 557 с.

2 Тамм, М.Е. Неорганическая химия [Текст]: В 3 т. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии: учеб. для студ. высш. учеб. заведений / М. Е. Тамм, Ю. Д. Третьяков; под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 240 с.

Учебное издание

*Платонов Игорь Артемьевич
Новикова Екатерина Анатольевна
Рощупкина Ирина Юрьевна
Тупикова Елена Николаевна*

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Учебное пособие

Редактор Т.К. Кр е т и н и н а
Доверстка Л.Р. Д м и т р и е н к о

Подписано в печать 12.10.2016. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Печ. л. 4,5.

Тираж 200 экз. Заказ . Арт. 9/2016.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени академика С.П. КОРОЛЕВА»
(Самарский университет)
443086 Самара, Московское шоссе, 34.

Изд-во Самарского университета. 443086 Самара, Московское шоссе, 34.