

4. Химический процесс. Почему и как идут химические реакции?

Термодинамика и кинетика

В первой половине XIX века возникла потребность в совершенствовании тепловых машин, производящих механическую работу за счет химических реакций горения. Такими тепловыми машинами в то время было огнестрельное оружие и паровые двигатели.

В результате в середине XIX века была создана термодинамика или механическая теория тепла. Термин *thermodynamics* «термодинамика» предложил в 1851 г. английский ученый Уильям **Томсон** (лорд Кельвин с 1892) (1824-1907). Немецкий исследователь Рудольф Юлиус Эмануэль **Клаузиус** (1822-1888) называл новую науку *Mechanische Warmetheorie* «механическая теория тепла». Современное определение:

Химическая термодинамика – наука о зависимости направления и пределов превращений веществ от условий, в которых эти вещества находятся

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

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

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

– **открытые** – обмениваются с окружающей средой веществом и энергией (например, живые объекты);

– **закрытые** – обмениваются только энергией (например, реакция в закрытой колбе или колбе с обратным холодильником), наиболее частый объект химической термодинамики;

– **изолированные** – не обмениваются ни веществом, ни энергией и сохраняют постоянный объем (приближение – реакция в термостате).

Строгое термодинамическое рассмотрение возможно только для изолированных систем, которые не существуют в реальном мире. В то же время термодинамика может достаточно точно описывать закрытые и даже открытые системы.

Для того, чтобы систему можно было описать термодинамически, она должна состоять из **большого числа частиц**, сопоставимого с числом Авогадро – и таким образом соответствовать законам статистики.

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

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

Процесс в термодинамике – это не развитие события во времени, а последовательность **равновесных состояний** системы, ведущих от начального набора термодинамических переменных к конечному. Термодинамика позволяет полностью решить поставленную задачу, если исследуемый процесс в целом описывается совокупностью равновесных стадий.

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

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

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

Для тепловых расчетов наиболее важен **первый закон** термодинамики – одна из форм закона сохранения энергии. Его формулировки:

Энергия не создается и не уничтожается.

Вечный двигатель (perpetuum mobile) первого рода невозможен.

В любой изолированной системе общее количество энергии постоянно.

Впервые обнаружил связь между химическими реакциями и механической энергией Ю.Р.Майер (1842) [¹], механический эквивалент теплоты измерил Дж.П.Джоуль (1843-50).

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

«Когда образуется какое-либо химическое соединение, то при этом всегда выделяется одно и то же количество тепла независимо от того, происходит ли образование этого соединения непосредственно или же косвенным путем и в несколько приемов». Этот закон «постоянства сумм тепла» Гесс огласил в докладе на конференции Российской Академии наук 27 марта 1840 г. [²]

Современная формулировка: «Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса».

4.1. Энтальпия

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

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

Для большинства химических реакций, проводимых в открытых сосудах, удобно использовать функцию состояния, приращение которой равно теплоте, полученной системой в изобарном (т.е. идущем при постоянном давлении) процессе. Эта функция называется **энтальпией** (от греч. “энтальпо” – нагреваю) [³]:

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

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

¹. В 1840 г. немецкий врач Юлиус Роберт **Майер** (1814-1878) работал судовым врачом на рейсе из Европы на Яву. Он обратил внимание, что венозная кровь в тропиках светлее, чем в Германии, и сделал вывод, что в тропиках для поддержания той же температуры тела нужно меньше кислорода. Следовательно, теплота и работа могут взаимно превращаться. В 1842 г. Майер теоретически оценил механический эквивалент теплоты в 365 кгм (соврем. 427 кгм)

² Трифионов Д.Н. "Характер прямой и благородный" (К 200-летию Германа Ивановича Гесса) http://www.1september.ru/ru/him/2002/27-28/no27-28_1.htm

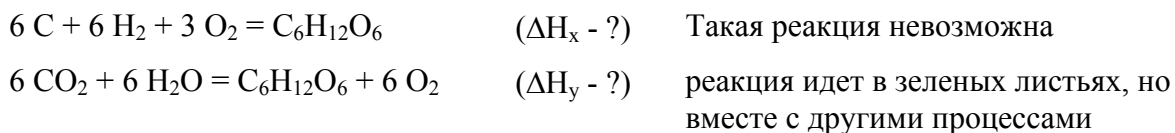
³. Название “энтальпия” предложил нидерландский физик Гейке Камерлинг-Оннес (1853-1926).

Именно энтальпия оказалась удобной для описания работы как паровых машин, так и огнестрельного оружия, поскольку в обоих случаях используется расширение горячих газов или водяного пара.

Существуют обширные таблицы, содержащие данные по **стандартным энтальпиям образования** веществ ΔH_{298}° . Индексы означают, что для химических соединений приведены энтальпии образования **1 моль** их из простых веществ, взятых в наиболее устойчивой модификации при 1 атм ($1,01325 \cdot 10^5$ Па или 760 мм.рт.ст) и 298,15 К (25°C). Если речь идет об ионах в растворе, то стандартной является концентрация 1 моль/л. Для самих простых веществ принята энтальпия образования, равная 0 (кроме белого фосфора – не самой устойчивой, а самой воспроизводимой формы фосфора).

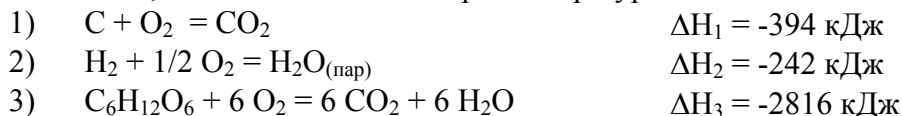
Знак энтальпии определяется “с точки зрения” самой системы: при выделении теплоты изменение энтальпии отрицательно, при поглощении теплоты изменение энтальпии положительно.

Пример термохимического расчета чрезвычайно **сложной реакции**:
Энтальпию образования глюкозы из углекислого газа и воды нельзя определить прямым экспериментом, получить глюкозу из простых веществ невозможно. Но мы можем вычислить энтальпии этих процессов.

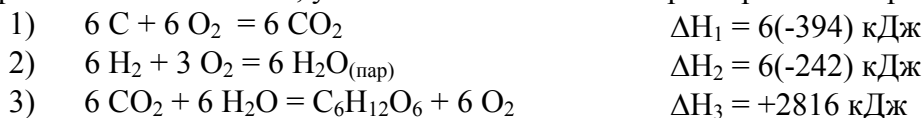


Найдем ΔH_x алгебраическим путем.

Пользуясь законом Гесса, достаточно скомбинировать три уравнения сжигания:



Складываем уравнения «в столбик», умножая 1-е и 2-е на 6 и «разворачивая» третье, тогда:



При расчете энтальпии учитываем, что при «развороте» уравнения 3 она поменяла знак:

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

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

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

4.1.1. Задача

Определите энтальпию получения 1 моль озона O_3 из кислорода, если известно, что при сгорании 1 моль кислорода в избытке водорода выделяется 484 кДж, а при сгорании 1 моль озона в избытке водорода выделяется 870 кДж.

4.2. Второй закон термодинамики. Энтропия

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

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

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

$$\text{КПД} = (T_1 - T_2)/T_1$$

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

Чтобы выяснить причины протекания самопроизвольных процессов, идущих без выделения тепла, возникла необходимость описать теплоту методом обобщенных сил, аналогично любой механической работе (A), через обобщенную силу (F) и обобщенную координату (в данном случае тепловую) [4]:

$$dA = Fdx$$

Для тепловых обратимых процессов получим:

$$dQ = TdS$$

Т.е. изначально **энтропия S** – это тепловая координата состояния, которая введена (Рудольф Клаузиус, 1865 г.) для стандартизации математического аппарата термодинамики.

Тогда для **изолированной системы**, где $dQ = 0$, получим:

В самопроизвольном процессе $\Delta S > 0$

В равновесном процессе $\Delta S = 0$

В несамопроизвольном процессе $\Delta S < 0$

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

$$\Delta S \geq 0$$

Энтропия – свойство системы в целом, а не отдельной частицы.

В 1872 г. Л.Больцман [5] предложил статистическую формулировку второго закона термодинамики: *изолированная система эволюционирует преимущественно в направлении большей термодинамической вероятности*.

В 1900 г. М.Планк вывел уравнение для статистического расчета энтропии:

$$S = k_b \ln W$$

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

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

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

5. Больцман Людвиг (Boltzmann, Ludwig) (1844–1906), австрийский физик. Установил фундаментальное соотношение между энтропией физической системы и вероятностью ее состояния, доказал статистический характер II начала термодинамики Современный биограф Людвигу Больцману физик Карло Черчиньяни пишет: “Только хорошо поняв второе начало термодинамики, можно ответить на вопрос, почему вообще возможна жизнь”. В 1906 г. Больцман покончил с собой, поскольку “обманулся в любви; он посвятил свою жизнь атомной теории, но любовь его осталась без взаимности, потому что современники не могли понять масштаб его картины мира”

Следует всегда помнить, что второй закон термодинамики не является абсолютным; он теряет смысл для систем, содержащих малое число частиц, и для систем космического масштаба. Второй закон, особенно в статистической формулировке, неприменим к живым объектам, которые представляют собой открытые системы и постоянно уменьшают энтропию, создавая идеально упорядоченные молекулы, например, за счет энергии солнечного света.

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

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

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

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

4.3. Энергия Гиббса

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

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

При постоянном давлении и температуре:

$$\Delta H_p = T\Delta S_p \text{ или } \Delta(H-TS) \equiv \Delta G = 0 \text{ энергия Гиббса}^{[6]} \text{ или}$$

свободная энергия Гиббса или
изобарно-изотермический потенциал

Изменение энергии Гиббса как критерий возможности химической реакции

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

При $\Delta G < 0$ реакция возможна;

при $\Delta G > 0$ реакция невозможна;

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

⁶ Гиббс (Gibbs) Джозайя Уиллард (1839-1903), американский физик и математик, один из основоположников химической термодинамики и статистической физики. В 1874-1878 Гиббс опубликовал фундаментальный трактат О равновесии гетерогенных веществ (On the Equilibrium of Heterogeneous Substances), ставший основой химической термодинамики.

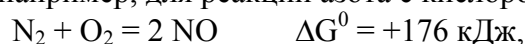
Возможность самопроизвольной реакции в изолированной системе определяется сочетанием знаков энергетического (энтальпийного) и энтропийного факторов:

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

Имеются обширные табличные данные по стандартным значениям ΔG^0 и S^0 , позволяющие вычислить ΔG^0 реакции.

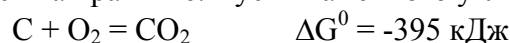
5. Химическая кинетика

Предсказания химической термодинамики наиболее верны в своей “запрещающей” части. Если, например, для реакции азота с кислородом энергия Гиббса положительна:



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

С другой стороны, далеко не все реакции, для которых $\Delta G < 0$, “спешат” осуществиться на практике. Куски каменного угля могут веками лежать на воздухе, хотя для реакции



Предсказание скорости химической реакции, а также выяснение зависимости этой скорости от условий проведения реакции осуществляет **химическая кинетика** – наука о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания во времени.

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



скорость описывается **кинетическим уравнением**:

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

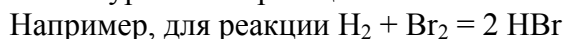
k называется константой скорости реакции.

Строго говоря, скорость определяется не как конечная разность концентраций, а как их производная $v = -dC_{(A)}/dt$;

степенные показатели m и n обычно не совпадают со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции.

Порядком реакции называется сумма всех показателей степеней m и n . *Порядок реакции по реагенту А равен m .*

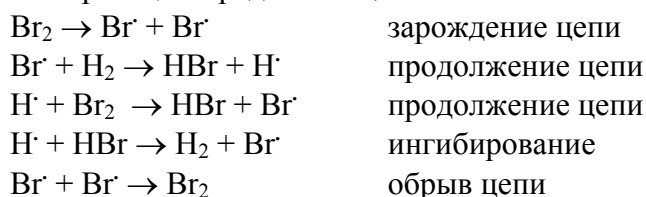
Большинство реакций являются многостадийными, даже если они описываются простыми стехиометрическими уравнениями. В этом случае обычно получается сложное кинетическое уравнение реакции.



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

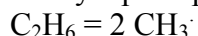
Такая сложная зависимость скорости от концентраций говорит о многостадийном механизме реакции.

Для данной реакции предложен **цепной** механизм:



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

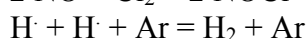
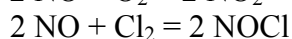
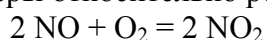
Мономолекулярная реакция:



Бимолекулярная реакция:



Примеры относительно редких тримолекулярных реакций:



Особенностью реакций 1-го порядка, протекающих по схеме:

$\text{A} \rightarrow \text{продукты}$

является постоянство времени полупревращения $t_{0,5}$ – времени, в течение которого половина исходного вещества превратится в продукты. Это время обратно пропорционально константе скорости реакции k . $t_{0,5} = 0,693/k$ т.е. время полупревращения для реакции первого порядка является константой и характеристикой реакции.

В ядерной физике период полураспада радиоактивного изотопа является его важным свойством.

5.1. Зависимость скорости реакций от температуры

Большинство практически важных реакций ускоряются при нагревании.

Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается **уравнением Аррениуса**^[7] (1889):

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

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

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

Уравнение Аррениуса описывает температурную зависимость не только для простых химических процессов. Психологические исследования людей с разной температурой тела (от 36,4 до 39°C) показали, что субъективное ощущение времени (скорость отсчета тактов) и

7 Сванте Август Аррениус (Arrhenius) (1859-1927) Шведский физико-химик, создатель теории электролитической диссоциации, академик шведской Королевской Академии наук.

На основании представлений об образовании активных частиц в растворах электролитов Аррениус выдвинул общую теорию образования «активных» молекул при химических реакциях. В 1889 г., изучая инверсию тростникового сахара, он показал, что скорость этой реакции определяется столкновением только «активных» молекул. Резкое повышение этой скорости с ростом температуры определяется значительным увеличением при этом количества «активных» молекул в системе. Для вступления в реакцию молекулы должны обладать некоторой добавочной энергией по сравнению со средней энергией всей массы молекул вещества при определенной температуре (эта добавочная энергия будет впоследствии названа энергией активации). Аррениус намечил пути изучения природы и вида температурной зависимости констант скорости реакции.

скорость забывания случайных последовательностей знаков описывается уравнением Аррениуса с энергией активации 190 кДж/моль [8].

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

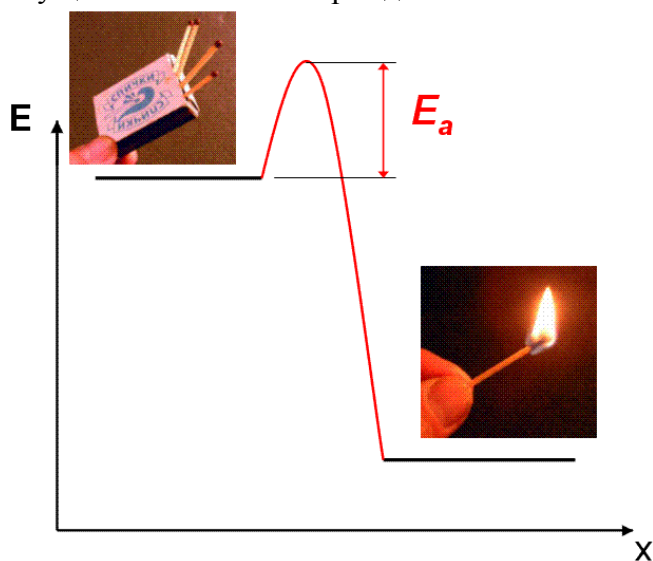


Рисунок 2. Энергия активации (в какой момент ее сообщают спичке?)

⁸. Леенсон И.А. Почему и как идут химические реакции. – М.: МИРОС, 1994. – 176 с, с.116-117