



Издательский Дом  
**ИНТЕЛЛЕКТ**

**И. А. ЛЕЕНСОН**

# **КАК И ПОЧЕМУ ПРОИСХОДЯТ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ**

**ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ**

И. А. ЛЕЕНСОН

# КАК И ПОЧЕМУ ПРОИСХОДЯТ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

## ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ



ДОЛГОПРУДНЫЙ  
2010

## **И.А. Леенсон**

Как и почему происходят химические реакции. Элементы химической термодинамики и кинетики: Учебное пособие / И.А. Леенсон – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 224 с.

ISBN 978-5-91559-042-6

Учебное пособие по основам химических превращений написано известным в мире специалистом.

Просто, в доходчивой форме, с наглядными примерами показано, какие законы управляют протеканием всех химических процессов, начиная с горения угля и кончая биосинтезом сложных соединений в организме человека.

Книга предназначена, прежде всего, для старшеклассников, абитуриентов, студентов, преподавателей школ, технических и медицинских колледжей и университетов, а также для всех, интересующихся тем, как устроен мир.

ISBN 978-5-91559-042-6

© 2010, И.А. Леенсон

© 2010, ООО «Издательский Дом  
«Интеллект», оригинал-макет,  
оформление

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Вместо предисловия: о физике и химии...	4
<b>Часть 1. Элементы химической термодинамики</b>	<b>9</b>
§ 1. Первый закон термодинамики и химия	9
§ 2. Тепловой эффект химической реакции	14
§ 3. Теплота образования химических соединений	18
§ 4. Экспериментальное определение и расчет теплоты образования. Закон Гесса	28
§ 5. Тепловые эффекты растворения	35
§ 6. Энергетика живого	43
§ 7. Почему идут эндотермические процессы	47
§ 8. Направление реакции и химическое равновесие. Принцип Ле Шателье	62
<b>Часть 2. Элементы химической кинетики</b>	<b>84</b>
§ 9. Для чего нужна химическая кинетика	84
§ 10. Молекулярно-кинетическая теория и диффузия	87
§ 11. Частота столкновений и скорость реакции. Энергия активации	94
§ 12. Уравнение Аррениуса и его практическое применение	106
§ 13. Скорость реакции и ее зависимость от концентрации реагентов. Молекулярность, порядок, константа скорости	117
§ 14. Необратимые реакции первого порядка	128
§ 15. Необратимые реакции других порядков	139
§ 16. Обратимые реакции	150
§ 17. Последовательные реакции. Стационарное, квазистационарное и равновесное приближения	165
§ 18. Цепные реакции	177
§ 19. Катализ	206
<b>Приложение 1. Единицы измерений и их преобразование</b>	<b>216</b>
<b>Приложение 2. Нобелевские премии за исследования по химической термодинамике и кинетике</b>	<b>223</b>

## ВМЕСТО ПРЕДИСЛОВИЯ: О ФИЗИКЕ И ХИМИИ...

Физиков — меньшинство человечества.  
Химиков — больше, но немного.  
Все остальное — мятется и мечется,  
Ищет правильную дорогу.  
Физики знают то, что знают,  
Химики знают чуть поболее...

*Борис Слуцкий. «Физики и люди»*

Давно стихли споры между «физиками» и «лириками», кипевшие в 50–60-х гг. теперь уже прошлого века (и даже тысячелетия), и мало кто вообще о них помнит. Видимо, стало очевидным, что нет смысла ломать копья по поводу того, «кто более матери-истории ценен» (и даже редко кто из современных «лириков» вспомнит продолжение этой строки Владимира Маяковского). Редко вспоминают сейчас и один из тезисов диалектического материализма о так называемой «несводимости высшего к низшему». А зря. Ведь некоторые физики всерьез полагают, что химия — это просто один из разделов физики, что всю химию можно вывести из физических законов, из уравнения Шрёдингера, и дело только в сложности расчетов. А в подкрепление этого тезиса они могут привести появившуюся во второй половине XIX века физическую химию (между прочим, М. В. Ломоносов использовал этот термин еще в XVIII веке) и значительно более молодую химическую физику, а также научные институты, монографии и журналы, носящие такие же названия.

Так можно ли свести химию к физике, хотя бы в принципе? Никто не сомневается, что Ландау — один из крупнейших физиков XX столетия. Однако мало кто знает, что в годы учебы в Ленинградском университете он одновременно посещал лекции на физическом и химическом факультетах. Как писал впоследствии ученик, сотрудник и ближайший друг Ландау Евгений Михайлович Лифшиц, соавтор знаменитого «Ландафшица», Ландау на всю жизнь сохранил интерес с этой науке,

а довольно глубокое понимание химии составляло предмет его особой гордости. Так что когда какой-нибудь физик пренебрежительно высказывается о химии, нелишне напомнить ему отношение к этой науке великого физика-теоретика.

Попадают и химики, считающие, что задача физики — разрабатывать методы и приборы, служащие для решения сложных химических проблем. И в виде примера они могут привести присуждение в 1991 г. швейцарскому физiku (получившему химическое образование) Рихарду Эрнсту Нобелевской премии по химии за разработку метода спектроскопии ЯМР с фурье-преобразованием. В связи с этим можно вспомнить «симметричный случай», когда знаменитый английский физик Эрнест Резерфорд остроумно высказался по поводу присуждения ему Нобелевской премии по химии за 1908 г.: «Я имел дело со многими разнообразными превращениями с разными периодами, но самым быстрым из всех оказалось мое собственное превращение в один момент из физика в химика». Еще один забавный пример: в выходившем с 1950 по 1964 гг. журнале британского Королевского института химии (*Journal of The Royal Institute of Chemistry*) была опубликована серия статей под названием «Физика на службе химии».

С другой стороны, иногда можно слышать от химика, что биология — это просто очень сложная химия. Это так же далеко от действительности, как утверждение о том, что социология — это очень сложная биология. Но границы между разными науками (по крайней мере, естественными, к которым относятся физика, химия и биология) все же понемногу стираются. Об этом свидетельствует, например, появление в разное время, помимо физической химии и химической физики, таких наук как биохимия, биофизическая химия, бионеорганическая химия, агрохимия, иммунохимия, квантовая химия, космохимия, кристаллохимия, лазерная химия, магнетохимия, механохимия, нейрохимия, плазмохимия, радиационная химия, спиновая химия, фемтохимия, фотохимия, электрохимия, ядерная химия — всех не перечислить. Достойно упоминания (и одновременно удивления), что многие Нобелевские премии по химии последних лет присуждены за работы в области биохимии.

Упомянутое дробление наук на все более узкие области приводит к постепенному стиранию граней между физикой и химией. И если в XVIII веке еще были ученые, которые могли внести существенный вклад в разные области знания (их называли естествоиспытателями), то сейчас трудно представить человека, одинаково хорошо разбирающегося во всех областях даже одной науки, например, физики или химии. Вероятно, одним из последних физиков, разбиравшихся практически во всех отраслях этой науки, был Л. Д. Ландау.

Интересно, что первые научные журналы тоже не разделялись по разным отраслям знаний. Так, в 1665 г. в Париже начал издаваться «Журнал ученых» (*Journal de Sçawans*), в Лондоне — «Философские записки» (*Philosophical Transactions*), а Лейпциге (с 1682 г.) — журнал «Труды ученых» (*Acta eruditorium*). Отголоском тех лет является странное для современной физики название журнала *The Philisophical Magazine*, в котором публиковались вовсе не философские труды, а статьи, посвященные теоретической, экспериментальной и прикладной физике. Именно в этом журнале были опубликованы многие пионерские работы Эрнеста Резерфорда и других крупнейших физиков, а название объясняется тем, что журнал был основан в XVIII веке, когда еще трудились одни из последних ученых-энциклопедистов. Впоследствии у этого журнала появилось второе, «поясняющее», название: *A Journal of Theoretical, Experimental and Applied Physics*. Отголоском прошедших веков звучит также присваиваемое в ряде стран ученое звание «доктор философии» (*Philosophy Doctor, PhD*).

Начало «отделения» химии от физики произошло, по-видимому, в XVII веке благодаря работам Роберта Бойля и ряда других ученых. И в течение нескольких веков, вплоть до середины XX столетия, и способ мышления, и экспериментальные методы, используемые физиками и химиками, сильно различались. Физики изучали фундаментальные свойства вещества, а химики часто имели дело с эмпирическими методами, позволяющими превращать одни вещества в другие. А чем же занимались физикохимики? Здесь можно вспомнить не слишком серьезное высказывание американского физикохимика Эдуарда Уошберна, издателя 7-томного справочника *International Critical Tables of Numerical Data. Physics, Chemistry and Technology* (1926–1933), который дал такое определение: «Физик проводит измерения с помощью очень точных приборов, но на очень грязных химических веществах; химик делает те же измерения посредством очень грубых приборов, но с очень чистыми реактивами; физикохимик же использует не только плохие приборы, но и грязные реактивы». Кстати, именно Эошберн предложил разделять изотопы водорода электролизом, что стало ключом для получения дейтерия и тяжелой воды. За это открытие Уошберн (совместно с Гарольдом Юри) был представлен к Нобелевской премии, но не успел ее получить, так как скончался в 1934 г. (по положению о Нобелевских премиях они вручаются только прижизненно).

Сейчас порой уже трудно, а иногда и невозможно, сказать, кто перед нами — физик или химик. Существует множество областей, в которых трудятся и физики, и химики, и биологи, и их совместными усилиями достигается более быстрый прогресс, чем, если бы каждый из них «вспаливал свою борозду». И только школа, а нередко и высшие учебные

заведения, нередко преподают эти науки отдельно и готовят «физиков» и «химиков». Однако химия — все же «отдельная наука», со своими законами, своим предметом исследования, и она не сводится к физике, так же как биология не сводится к химии, а социология не сводится к биологическим законам. Здесь уместно процитировать лауреата Нобелевской премии по физике за 1998 г. Роберта Б. Лафлина (вместе с ним ее получили Хорст Штёрмер и Даниел Ч. Цзуй за открытие новой формы квантовой жидкости с квазичастицами, имеющими дробный заряд). В начале своей лекции по случаю вручения премии Лафлин сказал:

«Ранняя весна — одно из самых любимых мною времен года. Именно тогда я устраиваю домашний экзамен моей группе блестящих аспирантов, которые овладели квантовой механикой, но во всем остальном вполне невинны и ничего не подозревают, и прошу их вывести сверхтекучесть из первых принципов. Несомненно, что именно в тот момент, когда я делаю этот низкий трюк, для меня уготовляется особое место в аду, потому что задание это невыполнимо. Сверхтекучесть, как и дробный квантовый эффект Холла, — это непредсказуемое явление, низкоэнергетический коллективный эффект в системе из большого числа частиц. Такой эффект не может быть выведен строгим образом из микроскопических уравнений движения и полностью исчезает, если систему разобрать на составные части».

Аналогично исчезает и огромное множество химических явлений, если «разобрать их на части», сведя к более простым физическим закономерностям. Ни один физик, вооруженный самым быстродействующим суперкомпьютером, не сможет предсказать, какие продукты и в каком соотношении получатся при проведении даже не очень сложного синтеза в строго заданных условиях. Такое положение иногда приводит к некоторой «химической гордыни», когда химик несколько свысока смотрит на представителей других профессий. Так, Теодор Л. Браун из Иллинойского университета и Г. Юджин Лемей из Невадского университета назвали свой учебник «Химия — в центре наук» (*Chemistry. The Central Science*), в котором пишут, что «... химия по своей природе является *центральной*, фундаментальной наукой». Они приводят достаточно очевидные доводы о том, что химия имеет прямое отношение к самым разнообразным явлениям окружающей действительности. К ним относится и полимерное покрытие деталей электронного устройства, и к краске, которой пользовался художник эпохи Ренессанса, и кровяные клетки человека с врожденной серповидной анемией. Действительно, химия играет важную роль в очень многих профессиях: «Вы станете более квалифицированным специалистом, — пишут Браун и Лемей, — более творческой и способной к усвоению знаний личностью, если поймете химические идеи, лежащие в основе вашей работы, и сумеете

использовать их при необходимости». К этому можно добавить, что понимать некоторые основы химии необходимо каждому культурному человеку, чтобы правильно ориентироваться в современном мире — от чисто бытовых проблем до модных, но пока неосуществимых идей перевода всего автомобильного транспорта с углеводородного топлива на «чистое» водородное.

Эта книжка познакомит людей, получивших (или получающих) физическое образование, с некоторыми химическими идеями, которые помогают понять, почему и как происходят самые разнообразные химические реакции. С этой целью достаточно популярно будут освещены энергетические аспекты химических реакций — химическая термодинамика и кинетика. В окружающем нас мире царят единые энергетические закономерности, которым подчиняются все химические превращения, включая и реакции в живых организмах. Изложение будет вестись на достаточно простом уровне, понятном даже первокурснику. При этом предполагается, что основные понятия в области химии (например, что такое моль, концентрация и т. п., что означают и как читаются химические формулы) читатель получил в средней школе. И не будем также забывать высказывание *химика* Роберта Вильгельма Бунзена (именно он совместно с *физиком* Густавом Робертом Кирхгофом разработал в 1859 г. спектральный анализ, получивший широчайшее распространение в разных отраслях науки): «*Ein Chemiker, der kein Physiker ist, ist gar nichts*» («Химик, который не является в то же время физиком, ничего не стоит»).

Книга состоит из двух частей. Первая часть посвящена термодинамическим аспектам химических реакций. В этой части на простых и наглядных примерах обсуждаются законы термодинамики; рассказывается, как экспериментально определяют тепловые эффекты химических процессов; кратко рассматривается энергетика живых организмов. В заключительной части раздела обсуждается критерий самопроизвольности химической реакции и связанное с ним понятие химического равновесия.

Вторая часть посвящена кинетике и динамике химических реакций — наукам, цель которых состоит в выявлении механизмов химических превращений. На ряде конкретных и наглядных примеров показано практическое применение кинетических закономерностей для выяснения механизмов различных процессов.

Одна из основных задач, которая стоит перед химиками, — предсказание возможности той или иной реакции. Ведь если уравнение какой-либо химической реакции записать на бумаге, то это еще не значит, что такая реакция действительно возможна. В одних случаях, скажем, для разложения карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ) достаточно изменить условия (повысить температуру), чтобы реакция пошла. В других случаях, например, для гипотетического процесса получения кальция путем восстановления его оксида ( $\text{CaO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ ) реакцию невозможно заставить идти ни при каких условиях.

Понятно, что экспериментальная проверка возможности осуществления даже одной конкретной реакции при разных условиях — дело трудоемкое, а сделать это для всех известных реакций попросту невозможно. А можно ли теоретически предсказать принципиальную возможность той или иной реакции? Ответ на этот вопрос дает один из разделов термодинамики — химическая термодинамика. Химическая термодинамика предсказывает также, как далеко может пойти реакция в данных условиях, т. е. какова возможная степень превращения исходных реагентов в продукты.

## § 1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ХИМИЯ

Закон сохранения энергии (его называют также первым законом термодинамики) — один из наиболее важных законов природы. Он гласит: энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, а только переходит из одной формы в другую. Примеры хорошо известны: механическая энергия переходит в тепловую. Если в пламя кислородной горелки внести кусочек кварцевого стекла, он начнет светиться ослепительным белым светом; здесь химическая энергия газовой смеси (например, метана с кислородом) переходит сначала в тепловую энергию, а затем — в световую. Такое же превращение происходит и

при горении древесины или угля. Превращение химической энергии в электрическую происходит при работе аккумулятора или гальванического элемента (в отработавшем свой срок самом распространенном марганцево-цинковом элементе цинковый стаканчик сильно изъеден). У светляков химическая энергия реагентов (пероксид водорода, легко окисляемое органическое соединение типа гидрохинона и фермент — люцифераза) переходит в световую энергию без заметного разогрева. «Холодное свечение» наблюдается также у гнилушек, многих морских микроорганизмов. При попадании квантов света — фотонов на фотоэлемент или фотоумножитель происходит превращение световой энергии в электрическую, которую далее легко превратить снова в световую и тепловую энергию (в электрической лампочке), в магнитную энергию (в электромагните). А в зеленом листе световая энергия запасается в виде синтезированных за ее счет органических веществ.

Всеобщий закон сохранения имеет в химических процессах свои особенности. Они связаны прежде всего с тем, что исключительно важную роль в химии играет один из видов внутренней энергии (которых известно довольно много). К внутренней энергии тела относится и кинетическая энергия движения атомов, молекул, ионов, и потенциальная энергия их взаимного притяжения и отталкивания, и внутримолекулярная энергия взаимодействия ядер и электронов друг с другом, и внутриядерная энергия... Мы даже не знаем всех видов внутренней энергии тел. Для химических реакций наиболее важна энергия, связанная с движением электронов в атомах. Именно этот вид энергии (вернее, лишь небольшая его часть) отвечает за образование химических связей, за протекание разнообразных химических реакций и обычно называется просто химической энергией. Она, например, определяет, почему фтор или нитроглицерин химически более реакционноспособны, чем азот или метан.

В то же время кинетическая и потенциальная энергия вещества в целом практически не существенны при рассмотрении химических реакций. Действительно, химики не разгоняют до высоких скоростей пробирки и колбы с реагентами, чтобы заставить реакции идти быстрее, а используют другие способы. Но даже если кинуть колбу со всей силой со скоростью  $u = 10$  м/с, то при массе реагентов  $m = 1$  кг они приобретут дополнительную энергию, равную всего лишь  $mu^2/2 = 0,05$  кДж. Это по сравнению с изменением внутренней энергии в ходе химической реакции ничтожно малая величина. Так, при сгорании всего лишь одного грамма метана выделяется 52 тысячи джоулей! Этот пример наглядно показывает соотношение между механической и химической энергией. Так, если попытаться заменить в автомобиле бензиновый двигатель на маховик (а такие попытки делались), его нужно раскрутить до огром-

ных угловых скоростей, чтобы составить конкуренцию теплоте сгорания углеводородного топлива.

Абсолютное значение внутренней энергии в точности определить невозможно, в частности из-за того, что нельзя привести тело в состояние, лишенное внутренней энергии, и принять это состояние за точку отсчета. Поэтому говорят только об изменении внутренней энергии в том или ином процессе.

Кинетическую энергию движения молекул в целом, а также энергию колебаний атомов в молекуле называют тепловой энергией. Мерой тепловой энергии является температура тела. Тепловая энергия и, следовательно, температура определяются тремя видами движения: поступательным и вращательным движением молекул как целого, а также колебаниями атомов в молекулах относительно друг друга. Вклад того или иного движения в суммарную тепловую энергию сильно зависит от типа молекул и агрегатного состояния вещества. В газах молекулы движутся свободно по прямой, пока не испытают столкновения с другими молекулами или со стенкой сосуда. В твердом теле молекулы или ионы находятся фактически на одном месте — в узлах кристаллической решетки и могут совершать только колебания около положения равновесия. Увеличение тепловой энергии, т. е. повышение температуры сопровождается увеличением скорости движения молекул в газах или усилением колебаний в твердых телах. Жидкости занимают в этом отношении промежуточное положение между газами и твердыми телами.

Тепловое движение многоатомных молекул проявляется также в различных типах колебаний атомов внутри молекулы. Повышение температуры приводит к усилению всех трех видов движения: поступательного, колебательного и вращательного (с точки зрения квантовой механики заселяются все более высокие колебательные и вращательные уровни). В твердых телах и жидкостях молекулы (или ионы) расположены почти вплотную друг к другу, поэтому если какая-либо молекула получит избыток тепловой энергии, он очень быстро перераспределится по всему телу, и его температура немного возрастет. В газах перераспределение энергии между молекулами происходит при их столкновениях. А столкновения между ними очень часты — миллиарды раз в секунду для каждой молекулы (при атмосферном давлении). Для того чтобы разные виды энергии молекул могли перейти друг в друга, требуется всего от нескольких десятков до нескольких сотен столкновений. Поэтому в газах, как правило, происходит очень быстрый переход поступательной энергии в колебательную и вращательную и наоборот. Говоря о тепловой энергии (или температуре), мы будем иметь в виду равновесное распределение поступательной, колебательной и вращательной энергий. (Разделить эти виды движения можно в так называе-

мых экспериментах с молекулярными пучками, в которых отсутствуют столкновения молекул.)

Посмотрим теперь, в чем состоит особенность процессов превращения энергии и закон ее сохранения применительно к химическим реакциям. Начнем со всем знакомой и наглядной аналогии из механики. Камень на вершине горы обладает определенным запасом потенциальной энергии, которую легко подсчитать: она равна  $mgh$  (где  $m$  — масса камня,  $g$  — ускорение свободного падения,  $h$  — высота горы). Таким образом, потенциальная энергия камня прямо пропорциональна высоте горы: чем выше камень, тем большим запасом потенциальной энергии он обладает.

Куда же девается эта энергия, когда камень скатывается с горы? На этот вопрос легко ответить, исходя из закона сохранения энергии. В то время, как камень катится вниз, его потенциальная энергия в результате трения, толчков и ударов целиком превращается в тепловую энергию: камень и гора чуть-чуть нагреваются. Так, при падении камня массой 1 кг с горы высотой 1 км выделяется около 10 кДж тепловой энергии, откуда легко определить нагрев камня, если предположить, что ему передается половина выделившейся энергии и известна его масса и теплоемкость: если принять ее равной 1 Дж/(г · К) он нагреется примерно на 5 °С.

Однако, как мы уже видели, с количественной точки зрения запас химической энергии значительно выше по сравнению с потенциальной механической энергией системы той же массы. Тепловая энергия также значительно более «емкая» по сравнению с механической: если такой же камень раскалить до 500 °С, то его энергия увеличится уже примерно на 500 кДж. Еще большим может быть изменение химической энергии в веществе, где возможна реакция. Так, «камень» массой 1 кг, состоящий из смеси железа и серы, имеет запас химической энергии свыше 1000 кДж; эта энергия выделяется в виде теплоты при взаимодействии железа и серы. Все знают, какая большая энергия сосредоточена во взрывчатых веществах, различных видах топлива и т. д.

Внутренняя энергия атомных ядер еще больше. Например, в ядерной реакции, в которой один атом лития и один атом водорода превращаются в два атома гелия:  ${}^7\text{Li} + {}^1\text{H} \rightarrow 2 {}^4\text{He}$ , превращение 1 г лития сопровождается выделением 240 млн килоджоулей тепловой энергии, что эквивалентно энергии, выделяющейся при сжигании 8 т каменного угля.

Если камень может скатиться с вершины в разных направлениях, то выделяющаяся при этом тепловая энергия может оказаться неодинаковой: она будет максимальной при падении камня в самую глубокую долину, где запас потенциальной энергии камня будет самым низким из всех возможных. Конечно, находящийся на вершине горы камень «не

знает», в какой стороне расположена самая глубокая долина. Поэтому вначале он может скатиться не по самому энергетически выгодному пути. Но если из долины, куда камень попал вначале, есть путь в самую глубокую долину, камень может потом скатиться туда, выделив дополнительное количество тепловой энергии, так что в сумме она окажется максимально возможной. Этот принцип справедлив не только для механических, но и для химических систем, как мы это увидим в дальнейшем.

Химическую энергию образно можно сопоставить с потенциальной энергией камня. Если химическая энергия продуктов реакции меньше энергии исходных веществ, то избыточная энергия чаще всего выделяется в виде теплоты. Если реакция может идти по разным направлениям и реагенты могут превратиться в разные продукты (в химии такое случается очень часто), то каждому направлению реакции будет соответствовать выделение разной тепловой энергии.

При любых расчетах необходима точка отсчета, которую считают нулевой. Нулевой уровень потенциальной энергии выбирают произвольно. Так, для системы «камень — гора» за нулевой уровень удобно принять потенциальную энергию камня, находящегося на поверхности земли. Тогда значение потенциальной энергии камня на горе будет иметь знак «плюс». А если камень, к примеру, упадет в колодец, вырытый у подножия горы, его потенциальная энергия станет еще меньше, чем на поверхности, а знак ее будет отрицательным.

Рассмотрим теперь химическую систему, например, реагент А, который может превращаться в продукт реакции В. Предполагаем, что эта химическая система может свободно обмениваться тепловой энергией с окружающей средой, т. е. может как отдавать теплоту во внешнюю среду, так и получать из нее. В то же время, никакие вещества не поступают в систему извне и никакие вещества из нее не уходят.

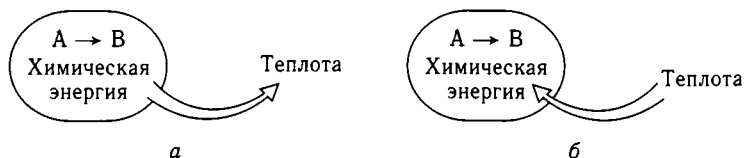
Реагент А обладает определенной химической энергией, которую можно сопоставить с потенциальной энергией камня на поверхности горы. Когда камень катится с горы, его потенциальная энергия может только уменьшаться, т. е. этот процесс всегда сопровождается выделением тепловой энергии и повышением температуры. Более интересно поведение химических систем. Может случиться так, что химическая энергия продуктов реакции меньше, чем у исходных веществ. В этом случае излишек энергии выделяется в виде теплоты; тогда химическая реакция будет подобна камню, скатившемуся с горы, когда его потенциальная энергия перешла в тепловую. Закон сохранения энергии гласит: тепловая энергия, выделившаяся в ходе химической реакции, равна изменению химической энергии. Однако нередки случаи, когда химическая энергия продуктов больше, чем у исходных веществ. Тогда

в ходе реакции недостаток химической энергии будет восполнен за счет тепловой энергии самих реагентов и окружающей среды. Здесь мы уже не сможем найти прямую аналогию с механическим движением. Но об этом — в следующих разделах.

## § 2. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Очень многие химические реакции, которые мы можем наблюдать каждый день, в том числе в быту, идут с выделением тепловой энергии. Человек использует теплоту, выделяющуюся при горении газа на кухне, бензина в моторе автомобиля, дров в печке, угля или мазута в котельной. Много теплоты выделяется при горении на воздухе фосфора, магния, других веществ, при растворении металлов в кислотах, при нейтрализации кислот щелочами, в ходе множества других химических превращений. Мы уже убедились, что химическая энергия, запасенная в химических соединениях, может намного превышать потенциальную механическую и даже тепловую энергию в окружающих нас телах. Так, при сгорании 2 г водорода (1 моль) в 16 г кислорода (0,5 моль) с образованием 18 г воды (на донышке стакана) выделяется 290 кДж, что почти в 30 раз превышает энергию, которая необходима для поднятия груза массой 1 кг на высоту 1 км.

При сжигании 12 г угля (1 моль, небольшой кусочек) выделяется еще больше тепловой энергии — около 400 кДж. А вот пример реакции другого типа: при растворении в кислоте 1 моль цинка (он занимает объем менее половины спичечного коробка) выделяется в виде теплоты около 150 кДж. Химические реакции, сопровождающиеся выделением тепловой энергии, называются экзотермическими (от *греч.* *εξο* — снару- жи, вне). В экзотермических реакциях внутренняя энергия продуктов меньше, чем у исходных веществ, взятых при одинаковой температуре.



**Рис. 1.** Схематическое изображение экзотермической (а) и эндотермической (б) реакции

В ходе экзотермической реакции за счет выделения тепловой энергии происходит нагрев продуктов реакции, (а также не успевших про- реагировать исходных веществ), а уже от них нагревается окружающая среда. При этом химическая энергия системы уменьшается, как пока- зано на рис. 1.

Известно немало химических реакций, в ходе которых происходит не выделение, а поглощение тепловой энергии из окружающей среды (а также из самих реагентов). В этом случае химическая энергия системы увеличивается, а температура окружения соответственно понижается. Химическая реакция, сопровождающаяся поглощением тепловой энергии из окружающей среды, называется эндотермической (от *греч.* *endon* — внутри), как схематически показано на том же рисунке. В эндотермических реакциях внутренняя энергия продуктов больше, чем у исходных веществ (взятых при одинаковых температурах).

Энергия, которая выделяется или поглощается в химической реакции, называется тепловым эффектом этой реакции. Обычно его относят к одному молю какого-либо участника реакции. Термин «тепловой эффект» принят повсеместно, хотя точнее было бы говорить об энергетическом эффекте реакции.

Температура самой реагирующей системы может оставаться постоянной в ходе как экзо-, так и эндотермической реакции. Для этого в случае экзотермической реакции надо обеспечить непрерывный отвод тепла в окружающую среду — с той скоростью, с какой она выделяется за счет реакции. Наоборот, в случае эндотермической реакции для поддержания неизменной температуры реагирующей системы необходимо подводить к ней тепловую энергию. Именно так и поступают химики-исследователи в лабораториях и химики-технологи на химических заводах, проводя реакции при постоянной температуре. Поэтому тепловой эффект реакции можно определить и таким образом: это количество энергии, которое следует отвести от продуктов экзотермической реакции или подвести к продуктам эндотермической реакции, чтобы продукты реакции имели такую же температуру, как и исходные вещества.

Эндотермические реакции чаще всего протекают при высоких температурах; в дальнейшем мы выясним, почему это так. К эндотермическим относятся многие реакции разложения, например, разложение карбоната кальция (в виде мела или мрамора):  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ , разложение малахита:  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{CuO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (последняя реакция начинает идти уже при 200°C).

Известно также немало эндотермических процессов, идущих уже при комнатной температуре. Самые известные — растворение некоторых солей в воде. Реже можно наблюдать эндотермические химические реакции при комнатной температуре. Вот одна из самых эффектных. Если к красным кристаллам шестиводного хлорида кобальта добавить жидкий оксид-хлорид серы (тионилхлорид), то протекает бурная реакция, сопровождающаяся выделением большого количества резко пахнущих газообразных продуктов — хлороводорода и оксида серы (IV). Одновременно красные кристаллы превращаются в фиолетовые (цвет

обезвоженного хлорида кобальта). Уравнение этой реакции довольно простое:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{SOCl}_2 \rightarrow \text{CoCl}_2 + 6\text{SO}_2 + 12\text{HCl}$ . Из-за сильного понижения температуры стакан со смесью быстро покрывается инеем, а термометр, опущенный в реагирующую смесь, показывает температуру значительно ниже  $0^\circ\text{C}$ , особенно если реакцию проводить в термосе (сосуде Дьюара), затрудняющем подвод тепла из окружающей среды. Так что эта реакция представляет собой своеобразный «химический холодильник».

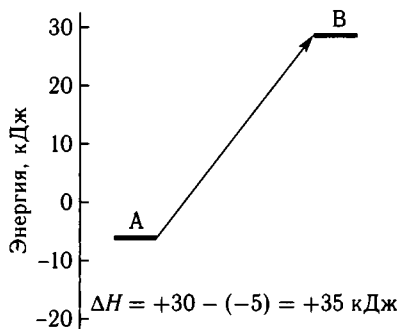
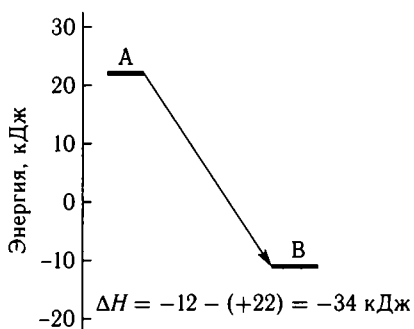
Понятно, что в любых подобных процесса неукоснительно соблюдается закон сохранения энергии. В соответствии с этим законом, тепловой эффект химической реакции численно равен разности между химической энергией всех продуктов реакции и всех исходных веществ. При этом, конечно, продукты реакции и исходные вещества должны находиться при одной температуре. Кстати, и растворение солей в воде можно назвать своеобразной «химической реакцией» (точнее — физико-химическим процессом).

Если реакция осуществляется при постоянном давлении, ее тепловой эффект обозначают символом  $\Delta H$  (от *англ.* heat — теплота; греческая буква «дельта» означает «разность»); величину  $\Delta H_{\text{реак}}$  называют также энтальпией реакции (от *греч.* enthalpo — нагреваю). Знак  $\Delta H_{\text{реак}}$  для теплового эффекта химической реакции выбирают, становясь как бы на «точку зрения» самой системы, а не внешнего наблюдателя. Так, если реакция экзотермическая, т. е. реагирующая система теряет энергию, отдавая ее окружающей среде, знак  $\Delta H_{\text{реак}}$  будет отрицательным. Действительно, в этом случае химическая энергия продуктов будет алгебраически меньшей, чем у исходных веществ, поэтому разность имеет отрицательный знак.

Если же реакция эндотермическая, т. е. реагирующая система получает энергию, поглощая теплоту из окружающей среды, знак  $\Delta H_{\text{реак}}$  будет положительным. В этом случае химическая энергия продуктов будет большей, чем у исходных веществ, соответственно вычитание из большей величины меньшей дает величину положительную (рис. 2).

Тепловой эффект химических реакций, как и механических процессов, выражают в единицах энергии. Энергия отдельных атомов и молекул — величина очень маленькая. Так, энергия теплового движения одной молекулы при комнатной температуре равна около  $6 \cdot 10^{-21}$  Дж. Поэтому тепловые эффекты химических реакций относят обычно к одному молю одного из участников реакции — исходного вещества или продукта и выражают в единицах Дж/моль или кДж/моль. Отсюда следует, что тепловой эффект данной реакции может оказаться величиной неоднозначной, если не указать конкретно, к молю какого вещества он относится. Например, если записать уравнение реакции образования озона

из кислорода (эта реакция эндотермическая)  $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$  и сказать, что ее тепловой эффект  $\Delta H_{\text{реак}} = 142$  кДж/моль, то останется неясным, моль какого соединения — кислорода или озона — имеется в виду. Указанный тепловой эффект в действительности относится к одному молю озона. Это означает, что при образовании 1 моль озона из 1,5 моль кислорода в соответствии с уравнением реакции  $\frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$  поглощается 142 кДж энергии. Если же записать реакцию в виде  $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$ , то ее тепловой эффект  $\Delta H_{\text{реак}} = 284$  кДж (на 3 моль  $\text{O}_2$  или на 2 моль  $\text{O}_3$ ). Аналогично для реакции горения водорода в кислороде (реакция экзотермическая) тепловой эффект  $\Delta H_{\text{реак}} = -242$  кДж (на 1 моль водорода). Это означает, что при сгорании 1 моль водорода в 0,5 моль кислорода в соответствии с уравнением реакции  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  выделяется 242 кДж энергии. Это же значение можно с равным правом отнести и к 1 моль воды. Возможна и такая запись: для реакции, записанной в виде  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$   $\Delta H = -484$  кДж.



**Рис. 2.** Изменение химической энергии в экзо- и эндотермической реакции

Итак, при рассмотрении теплового эффекта реакции следует учитывать разницу между внутренними энергиями исходных реагентов и продуктов реакции при одинаковой температуре. В таком случае эта разность отражает различие только в *химической* энергии реагентов и продуктов, так как другие виды энергии (например, ядерная) в ходе химических реакций не изменяются. Если химическая энергия больше у исходных веществ, то  $\Delta H_{\text{реак}} < 0$ , в противном случае  $\Delta H_{\text{реак}} > 0$ . При равенстве химических энергий реагентов и продуктов (термонеutralная реакция)  $\Delta H_{\text{реак}} = 0$ .

Почему же одни реакции идут с выделением энергии, а другие с ее поглощением? Проще всего это понять на примере реакций, в которых участвуют простые молекулы, а число разрывающихся и вновь образуемых

химических связей невелико (ведь именно в химических связях сосредоточена химическая энергия вещества). Рассмотрим, например, реакцию водорода с хлором:  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ . В результате этой реакции происходит разрыв двух химических связей — в молекулах водорода (436 кДж/моль) и хлора (242 кДж/моль) — и образуются две новые химические связи в молекулах хлороводорода (432 кДж/моль). При этом выделяется энергии больше (864 кДж), чем было затрачено на разрыв двух связей в молекулах реагентов (678 кДж), так как две связи  $\text{H}-\text{Cl}$  в сумме прочнее, чем две связи  $\text{H}-\text{H}$  и  $\text{Cl}-\text{Cl}$ . Следовательно, реакция водорода с хлором — экзотермическая. В случае же образования оксида азота (II):  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$  образуются менее прочные связи в оксиде азота (632 кДж/моль  $\text{NO}$ ), чем разрываемые связи в молекулах азота (944 кДж/моль) и кислорода (497 кДж/моль). В результате эта реакция в целом требует затраты энергии и является эндотермической. Очевидно, что эндотермическими являются все реакции диссоциации сложных молекул, в которых происходит только разрыв химических связей:  $2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$  и т. п.

Такой анализ теплового эффекта реакции (по энергиям разрываемых и образующихся связей) может быть проведен только для самых простых реакций. Возникает вопрос о возможности расчета тепловых эффектов любых химических реакций, в том числе и более сложных. Как, например, рассчитать тепловой эффект реакции разложения карбоната кальция? Это соединение немолекулярного строения, поэтому затруднительно точно определить, какие именно связи разрываются в  $\text{CaCO}_3$ , какова их энергия, и какие связи образуются в  $\text{CaO}$ . Решают такие задачи другим способом, о чем будет рассказано в следующем разделе.

### § 3. ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Знание тепловых эффектов химических реакций имеет большое практическое значение. Так, при проектировании промышленного реактора необходимо знать, сколько тепловой энергии должно затрачиваться или будет выделяться в ходе реакции в единицу времени. В первом случае необходимо предусмотреть приток энергии для поддержания реакции, например, путем подогрева реактора. Во втором случае, наоборот, необходимо эффективно отводить излишек теплоты, иначе произойдет перегрев реактора со всеми вытекающими отсюда последствиями, вплоть до взрыва.

При расчетах тепловых эффектов реакций используют теплоты образования всех участвующих в реакции химических соединений — как исходных, так и продуктов. Теплота образования (стандартная энтальпия образования) — основа для расчета теплового эффекта реакций, а

также фазовых и полиморфных превращений (плавление и кристаллизация, испарение и конденсация, переходы между различными модификациями вещества в твердой фазе). Теплота образования химического соединения — это тепловой эффект реакции образования одного моля этого соединения из простых веществ. Напомним, что простым называется вещество, все атомы в котором принадлежат одному химическому элементу. Например, химический элемент кислород образует простые вещества кислород и озон. Элемент углерод образует простые вещества алмаз, графит, карбин, множество фуллеренов и др., отличающиеся взаимным расположением атомов и типом связей между ними. Несколько простых веществ образуют сера, фосфор и многие другие элементы. Если же учитывать полиморфизм (т. е. способность вещества существовать в двух или более кристаллических модификациях), то практически все химические элементы образуют несколько простых веществ.

Обозначается теплота образования символом  $\Delta_f H$  (от *англ.* formation — образование). Например,  $\Delta_f H(\text{SO}_2)$  — это тепловой эффект реакции образования 1 моль  $\text{SO}_2$  из серы и кислорода, т. е. тепловой эффект реакции горения серы. Как правило, теплоты (энтальпии) определяют для стандартного состояния и обозначают надстрочным индексом  $\Delta_f H^\circ$ . Стандартным (при данной температуре) называется состояние, при котором давление всех газообразных вещества равно 1 атм, а концентрация всех веществ в растворе (например, ионов) равна 1 моль/л.

Чаще всего стандартную теплоту образования относят к температуре  $25^\circ\text{C}$  (298 K). В таком случае хлор, например, будет находиться в газообразном состоянии, а металл калий — в твердом. В таблицах (например, в 9-томном справочнике «Термические константы веществ» под ред. В. П. Глушко или в американском справочнике JANAF Thermochemical Tables) можно найти стандартные значения и при других температурах, в том числе и высоких (последнее важно для расчетов реакций, идущих, например, при сгорании ракетного топлива).

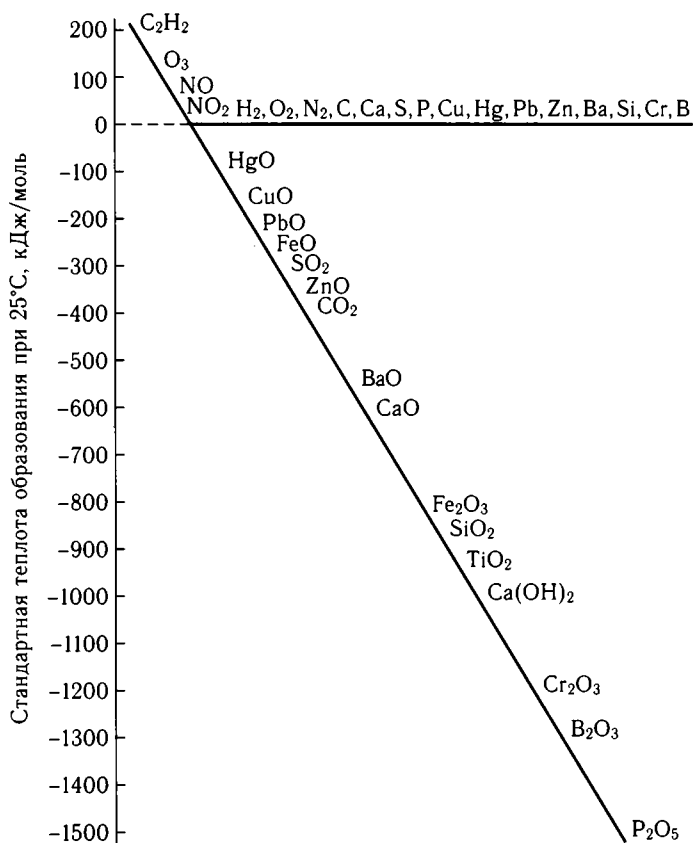
Теплота образования всех простых веществ по определению принята за ноль (как, например, уровень земной поверхности при расчетах потенциальной энергии камня), и это обстоятельство очень упрощает все расчеты. Однако здесь возникает неопределенность: очевидно, что энергия любого вещества, в том числе и простого, зависит от его агрегатного состояния или кристаллической модификации. Например, в парах иода запасено больше энергии, чем в кристаллах иода при той же температуре, так как при испарении иода энергия затрачивается, а при конденсации его паров — выделяется. Красный фосфор более стабилен, чем белый, а графит стабильнее алмаза (переход белого фосфора в красный, а алмаза в графит сопровождается выделением энергии). Поэтому в качестве «нулевого состояния» принято наиболее обычное агре-

гатное состояние простых веществ при нормальном давлении. Так, для иода при температуре, например,  $25^{\circ}\text{C}$  стандартное состояние (с нулевой энергией) — это кристаллы, для брома — жидкость, для хлора — газ. Таким образом, энергия паров иода или брома уже не будет нулевой; энергетический уровень для паров будет расположен выше нулевой отметки на величину  $\Delta H_{\text{исп}}$ , т. е. теплоту испарения (сублимации) брома или иода. Этот процесс эндотермический, поэтому  $\Delta H_{\text{исп}} > 0$ . Для брома тепловой эффект эндотермического процесса  $\text{Br}_2(\text{ж}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{г})$  составляет  $+30,9$  кДж/моль, для иода —  $62,4$  кДж/моль (перевести в пар кристаллы труднее, чем жидкость).

Как указывалось, практически все химические элементы образуют более одного простого вещества. Тогда за стандартное состояние принимают (по договоренности) одно из них, обычно наиболее устойчивое. Так, для углерода в качестве стандарта выбран более устойчивый графит (для него  $\Delta_f H_{298}^{\circ} = 0$ , тогда как для алмаза  $\Delta_f H_{298}^{\circ} = +1,90$  кДж/моль). Но бывают и исключения. Например, для фосфора на нулевой уровень «помещена» менее устойчивая белая модификация, а не красная, так как при работе с белым фосфором получают более воспроизводимые результаты. В таком случае для красного фосфора  $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -18,41$  кДж/моль. В большинстве других случаев различия, как правило, невелики. Так, разница в величинах  $\Delta_f H_{298}^{\circ}$  между моноклинной и ромбической серой составляет  $0,30$  кДж/моль, между аморфным и кристаллическим бором —  $4$  кДж/моль, между белым и серым оловом —  $2$  кДж/моль, между  $\alpha$ - и  $\beta$ -формами железа —  $1,72$  кДж/моль и т. д. Однако бывают и очень большие различия в уровне энергии разных простых веществ одного и того же химического элемента. Так, для озона  $\Delta_f H^{\circ} = +142$  кДж/моль, для синглетно возбужденного кислорода (с временем жизни 45 мин)  $\Delta_f H^{\circ} = +94,1$  кДж/моль.

Тепловой эффект реакции образования из простых веществ сложного химического соединения (а сложным называется такое, которое состоит из атомов разных элементов, поэтому и вода — «сложное соединение»), т. е. теплота его образования, может оказаться как положительной, так и отрицательной. Ведь образование соединения из простых веществ часто можно представить как обычную химическую реакцию, а она может быть и экзотермической, и эндотермической. Например, для реакции горения углерода в кислороде с образованием диоксида углерода  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$   $\Delta H^{\circ} = -394$  кДж, где  $\Delta H^{\circ}$  — тепловой эффект реакции при условии, что все исходные вещества и продукты находятся в стандартном состоянии при  $298$  К. Таким образом,  $\Delta_f H^{\circ}(\text{CO}_2) = -394$  кДж/моль. Для реакции образования монооксида азота  $0,5\text{N}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}$   $\Delta H^{\circ} = +90$  кДж, следовательно, стандартная теплота образования  $\text{NO}$   $\Delta_f H^{\circ}(\text{NO}) = +90$  кДж/моль.

Итак, все химические соединения можно разделить на две группы — экзотермические ( $\Delta_f H < 0$ ) и эндотермические ( $\Delta_f H > 0$ ). И их можно расположить, в соответствии со значением и знаком их теплот образования, на своеобразной «энергетической горе», как это показано на рис. 3 (на нем приведены данные в основном для оксидов).



**Рис. 3.** Стандартные теплоты образования простых веществ и некоторых химических соединений

На условном нулевом уровне располагаются простые вещества в стандартном состоянии. Выше этого уровня располагаются так называемые «эндотермические соединения». И чем выше расположено данное соединение, тем больше его химическая энергия, тем больше выделяется теплоты при его распаде на простые вещества. Не удивительно поэтому, что многие эндотермические соединения неустойчивы, а некоторые мо-

гут даже разлагаться со взрывом. Примером может служить ацетилен  $C_2H_2$ , озон  $O_3$ , оксиды хлора. Так, для ацетилена  $\Delta_f H^\circ = +227$  кДж/моль. Это означает, что ацетилен должен считаться потенциально нестабильным соединением, так как реакция его распада на простые вещества  $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$  сопровождается выделением очень большой энергии. Именно поэтому, в отличие от многих других газов, ацетилен никогда не закачивают в баллоны под большим давлением — это может привести к взрыву (в баллонах с ацетиленом этот газ обычно растворен в ацетоне, которым пропитан пористый носитель). Очень опасны по той же причине чистый озон, при распаде 1 моль которого выделяется 142 кДж энергии, хлористый азот  $NCl_3$  ( $\Delta_f H^\circ = +229$  кДж/моль), жидкая азотистоводородная кислота  $HN_3$  ( $\Delta_f H^\circ = +264$  кДж/моль), нитроглицерин ( $\Delta_f H^\circ = +367$  кДж/моль) и другие вещества. Однако многие потенциально нестабильные соединения (с  $\Delta_f H^\circ > 0$ ) на практике могут оказаться довольно устойчивыми. Пример — этилен  $C_2H_4$  с  $\Delta_f H^\circ = +52$  кДж/моль. Причина стабильности — очень малая скорость разложения на простые вещества. Подробнее этот вопрос рассмотрен во втором разделе книги.

Ниже нулевого уровня расположены экзотермические соединения. Чем больше отрицательное значение  $\Delta_f H^\circ$ , т.е. чем ниже от нулевой отметки расположено соединение, тем больше энергии выделяется при образовании этого соединения из простых веществ и тем труднее провести обратную реакцию разложения сложного вещества на простые. Так, получить железо (простое вещество) из  $Fe_2O_3$  намного труднее, чем медь из  $CuO$ ; еще труднее получить фосфор из  $P_2O_5$ .

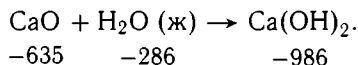
Сделать правильный вывод об относительной устойчивости химических соединений на основании значений их теплот образования можно только для ряда однопипных соединений. Например, в ряду галогеноводородов ( $\Delta_f H^\circ$  для  $HF$ ,  $HCl$ ,  $HBr$  и  $HI$  равны соответственно  $-269$ ,  $-92$ ,  $-36$  и  $+26$  кДж/моль), термически самый устойчивый  $HF$ , а самый неустойчивый  $HI$  (и действительно, иодоводород при нагревании разлагается). В ряду оксидов двухвалентных металлов  $CaO$  устойчивее, чем  $FeO$ , а  $FeO$  устойчивее, чем  $CuO$  и т.д. В то же время нельзя непосредственно сравнивать теплоты образования  $CaO$  и, например,  $Al_2O_3$ , так как в одном моле этих оксидов содержится разное число атомов металла и кислорода, а при образовании оксидов из простых веществ вклад в теплоту образования вносит каждый атом. При сравнении оксидов разного состава теплоты образования относят к одному атому кислорода.

Итак, теплота образования химического соединения  $\Delta_f H^\circ$  численно равна тепловому эффекту реакции образования этого соединения из простых веществ. Если эта реакция экзотермическая,  $\Delta_f H^\circ < 0$ , а если

эндотермическая,  $\Delta_f H^\circ > 0$ . Эндотермические соединения с большими положительными значениями  $\Delta_f H^\circ$  могут оказаться нестабильными и самопроизвольно распадаться на простые вещества.

Значения  $\Delta_f H^\circ$  для разных химических соединений важно знать не только для оценки их относительной устойчивости. Намного более существенно, что с помощью этих значений можно рассчитать тепловые эффекты любых химических реакций! Для этого используют простое правило: тепловой эффект химической реакции равен алгебраической сумме теплот образования всех продуктов реакции минус сумма теплот образования всех исходных веществ. Чтобы получить правильное значение теплового эффекта реакции, надо учитывать стехиометрические коэффициенты, стоящие перед каждым веществом в уравнении реакции (эти коэффициенты показывают, в каких соотношениях вещества вступают в реакцию и образуются в результате реакции). Поясним сказанное на нескольких примерах.

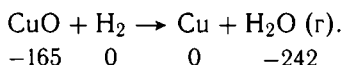
**Пример 1.** Рассчитаем тепловой эффект реакции образования гашеной извести из негашеной:  $\text{CaO (кр)} + \text{H}_2\text{O (ж)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 \text{ (кр)}$ . В скобках после формулы соединения записано агрегатное состояние исходного вещества или продукта реакции: кристаллическое, жидкое, газообразное. Это нужно потому, что теплоты образования и тепловые эффекты реакций зависят от агрегатного состояния соединений. В данном случае в реакции участвует жидкая вода, тогда как агрегатные состояния остальных участников реакции очевидны и без пояснений, поэтому их можно было не указывать. Запишем теперь под каждым соединением значение  $\Delta_f H^\circ$  в кДж/моль, которое берем из таблицы, приведенной после последнего примера:



Рассчитаем тепловой эффект этой реакции:  $\Delta H^\circ = -986 - [(-635) + (-286)] = -65$  кДж/моль. Поскольку  $\Delta H^\circ < 0$ , эта реакция экзотермическая: при гашении извести водой выделяется в виде теплоты 65 кДж на каждый моль израсходованного оксида кальция (или на каждый моль образовавшегося гидроксида кальция). Большой тепловой эффект приводит к сильному разогреву смеси.

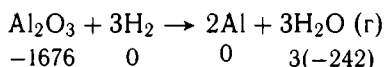
**Пример 2.** Рассчитаем тепловой эффект реакции восстановления оксида меди водородом. Поступаем аналогично, учитывая, что для простых веществ (твердая медь, газообразный водород) теплота образования в стандартном состоянии по определению равна нулю. Агрегатные состояния всех участников реакции, кроме воды, очевидны и их не

указываем. Так как реакцию ведут при температуре выше  $100^{\circ}\text{C}$ , вода образуется в газообразном состоянии:



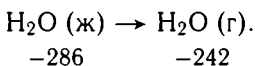
Тепловой эффект этой реакции  $\Delta H^{\circ} = -242 - (-165) = -77$  кДж. Эта реакция тоже экзотермическая. Из опыта известно, что оксид меди легко восстанавливается водородом уже при слабом нагревании.

**Пример 3.** Попробуем теперь рассчитать тепловой эффект реакции восстановления водородом оксида алюминия:



В этом уравнении реакции появились стехиометрические коэффициенты. Поэтому, подписывая под формулами участвующих в реакции соединений теплоты образования, необходимо умножить их на соответствующие коэффициенты. Тогда тепловой эффект этой реакции равен  $\Delta H^{\circ} = 3(-242) - (-1676) = +950$  кДж. Итак, расчет показывает, что эта реакция сильно эндотермическая: энергия ее продуктов значительно превышает энергию исходных веществ. Эксперимент показывает, что эта реакция не идет, т. е. алюминий не получается из его оксида путем восстановления водородом.

**Пример 4.** Рассчитаем тепловой эффект не химической реакции, а физического процесса — испарения воды:



Принцип расчета здесь тот же: из теплоты образования «продукта», т. е. газообразной воды (водяного пара) нужно вычесть теплоту образования «исходного вещества», т. е. жидкой воды:  $\Delta H^{\circ} = -242 - (-286) = +44$  кДж. Мы получили не что иное, как теплоту испарения воды. Как и следовало ожидать, этот процесс эндотермический: для испарения воды надо затрачивать энергию. Аналогично можно определить тепловые эффекты других фазовых превращений для различных соединений, используя табличные данные по теплотам образования соединения в разных агрегатных состояниях.

А можно ли говорить о теплоте образования атомов элементов? Можно. Например,  $\Delta_f H^{\circ}(\text{H})$  — это, по определению, тепловой эффект реакции образования атомарного водорода из молекулярного:  $\frac{1}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{H}$ . Численно он равен половине энергии разрыва связи в молекуле водорода. В стандартном состоянии при  $25^{\circ}\text{C}$   $\Delta_f H^{\circ}(\text{H}) = 218$  кДж/моль.

Это очень большое значение: при обратном соединении (рекомбинации) атомов водорода в молекулу выделяется 436 кДж на 1 моль  $H_2$ .

В свое время значительные усилия были потрачены на то, чтобы «заморозить» атомы водорода в таких условиях, которые исключали бы их рекомбинацию (так называемый метод матричной изоляции). Если бы это удалось, было бы получено одно из самых эффективных ракетных топлив, поскольку реакция  $2H + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O(g)$  намного более экзотермична, чем горение молекулярного водорода  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O(g)$  — тепловые эффекты этих реакций равны соответственно  $-678$  и  $-242$  кДж. Получается, что в 1 г атомного водорода запасено (относительно реакции горения) в 10 раз больше химической энергии, чем в 1 г угля. Однако создать сверхэффективное топливо не удалось: даже при очень низких температурах, близких к абсолютному нулю, атомы водорода обладают подвижностью. Как только два атома H, разделенные молекулами твердых инертных газов ( $N_2$ , Ar и др.) подходят друг к другу достаточно близко, образуется молекула водорода и выделяется так много энергии, что находящиеся неподалеку другие атомы H (а также атомы инертных газов) «разогреваются», начинают двигаться более интенсивно — матрица локально «подплавляется». Понятно, к чему это приводит — процесс развивается лавинообразно. Однако изучение поведения атомов водорода и других активных частиц при низких температурах не было пустой тратой времени. В результате многолетних исследований (которые давно рассекречены) было открыто много не известных ранее явлений, позволяющих, например, объяснить возможность протекания реакций в условиях космического холода на далеких планетах, в ядрах комет, межзвездном пространстве...

Если полученное в примере 4 значение теплоты испарения воды, выраженное в кДж/моль, пересчитать в кДж/кг, то получится значение, немного отличающееся от приведенного в справочниках по физике. Как это объяснить? Причина, во-первых, в том, что здесь во всех расчетах используются теплоты образования веществ, округленные до целых чисел. Во-вторых, табличные значения теплот образования обычно относятся к  $25^\circ C$ , тогда как реальные процессы часто идут при более высокой температуре. При повышении температуры внутренняя энергия различных химических соединений, а с ней и теплота образования, несколько изменяются. (Так, теплота испарения воды не при  $25^\circ C$ , а при  $100^\circ C$  равна 41,6 кДж/моль.) Поскольку при расчетах тепловых эффектов реакций происходит вычитание значений  $\Delta_f H^\circ$ , взятых для продуктов реакции и для исходных веществ, поправки при температурах, отличающихся от  $25^\circ C$ , частично уничтожаются. Поэтому будем для простоты пользоваться табличными данными для теплот образования веществ при  $25^\circ C$ .

Приведем стандартные теплоты образования некоторых веществ при 25°C в единицах кДж/моль.

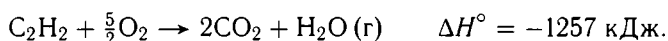
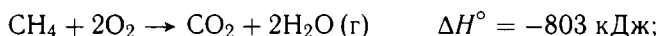
AlF <sub>3</sub> (кр)	-1510	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (кр)	-1118	NO (г)	+91
AlCl <sub>3</sub> (кр)	-704	FeS (кр)	-100	NO <sub>2</sub> (г)	+34
AlBr <sub>3</sub> (кр)	-513	FeS <sub>2</sub> (кр)	-177	O <sub>3</sub> (г)	+143
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр)	-1676	HF (г)	-273	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (кр)	-1507
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр)	-1270	HCl (г)	-92	SO <sub>2</sub> (кр)	-297
CO <sub>2</sub> (г)	-394	HBr (г)	-36	SO <sub>3</sub> (г)	-396
CO (г)	-110	HI (г)	+26	TiO <sub>2</sub> (кр)	-944
CaC <sub>2</sub> (кр)	-60	H <sub>2</sub> O (г)	-242	SiO <sub>2</sub> (кр)	-860
CaO (кр)	-635	H <sub>2</sub> O (ж)	-286	CH <sub>4</sub> (метан, г)	-75
Ca(OH) <sub>2</sub> (кр)	-986	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ж)	-187	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (ацетилен, г)	+227
CaCO <sub>3</sub> (кр)	-1207	H <sub>2</sub> S (г)	-20	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (этилен, г)	+52
Cl <sub>2</sub> O (г)	+76	I <sub>2</sub> (кр)	0	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (этан, г)	-85
ClO <sub>2</sub> (г)	+105	I <sub>2</sub> (г)	+62	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (пропан, г)	-104
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр)	-1141	KCl (кр)	-437	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (бутан, г)	-125
CuO (кр)	-162	KClO <sub>3</sub> (кр)	-391	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (бензол, ж)	+49
CuS (кр)	-53	MgO (кр)	-601	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (сахароза)	-2220
FeO (кр)	-265	NH <sub>3</sub> (г)	-46		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр)	-822	NH <sub>4</sub> Cl (кр)	-315		

В справочниках можно найти теплоты образования тысяч самых разнообразных неорганических и органических соединений; это позволяет рассчитывать тепловые эффекты очень многих химических реакций. Приведем еще несколько примеров.

**Пример 5.** Тепловой эффект реакции гидрирования ацетилена (т. е. присоединения к нему водорода)  $C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$  в стандартных условиях  $\Delta H_{\text{реак}}^{\circ} = -312$  кДж/моль, а тепловой эффект для гидрирования этилена  $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$   $\Delta H_{\text{реак}}^{\circ} = -137$  кДж/моль. Как видно, обе реакции сильно экзотермические. А вот обратные реакции дегидрирования (это те же реакции, записанные в обратном направлении) сильно эндотермические и требуют больших затрат энергии (кстати, дегидрирование этана  $C_2H_6$  — промышленный способ получения этилена — важнейшего сырья для химической промышленности).

**Пример 6.** Какая горелка выделяет больше теплоты: работающая на водороде, на метане или на ацетилене? Поскольку все вещества газообразные (включая водяные пары как один из продуктов реакции), тепловые эффекты сгорания указанных соединений будут разными в расчете на 1 моль (или 1 л) или на 1 кг исходного газа. Поэтому без расчетов ответить на вопрос нельзя.

Найдем сначала молярные теплоты сгорания газов, используя табличные значения теплот образования исходных реагентов и продуктов с учетом их агрегатного состояния:



В расчете на 1 л горючего газа (при нормальных условиях, без учета теплового эффекта конденсации паров воды) теплоты выделится в 22,4 раза меньше. Итак, в расчете на одинаковый объем газа наибольшей теплотворной способностью обладает ацетилен и наименьшей — водород. Почему же водород дает такое горячее пламя? Из уравнений реакций видно, что для сгорания 1 л метана требуется 2 л кислорода (или 10 л воздуха) и при этом выделяется 3 л газов, тогда как для сгорания водорода нужно всего 0,5 л кислорода (или 2,5 л воздуха), т. е. в четыре раза меньше; газов же (паров воды) выделяется при горении водорода в три раза меньше, чем в случае метана. А чем меньше объем газовой смеси, тем до более высокой температуры она нагревается при одном и том же тепловыделении.

Если же вести расчет на 1 кг газа, то порядок теплотворной способности получится другой: 1 кг водорода (500 моль) дает при сгорании 121000 кДж = 121 МДж, 1 кг метана (62,5 моль) дает 50 МДж, 1 кг ацетилена (38,5 моль) — 48 МДж тепловой энергии.

**Пример 7.** Один из способов получения металлов — алюминотермический заключается в восстановлении оксида металла алюминием, который сам при этом окисляется до  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На основании расчета тепловых эффектов этих реакций можно оценить возможность алюминотермического получения из оксидов различных элементов. Так, для реакции восстановления меди из ее оксида:  $3\text{CuO} + \text{Al} \rightarrow 3\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$  тепловой эффект  $\Delta H^\circ_{\text{реак}} = -190 \text{ кДж}$ ; эта реакция сильно экзотермическая, энергетика благоприятствует ее протеканию. А вот для гипотетической реакции восстановления магния:  $3\text{MgO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Mg} + \text{Al}_2\text{O}_3$  тепловой эффект  $\Delta H^\circ_{\text{реак}} = +127 \text{ кДж}$ ; реакция эндотермическая, неблагоприятная по энергетике. Действительно, эксперимент показывает, что алюминий восстанавливает медь из ее оксида, но не восстанавливает магний из  $\text{MgO}$ . Аналогичные расчеты показывают принципиальную возможность восстановления из их оксидов железа, кобальта, никеля, марганца, хрома, молибдена, ванадия, олова, ряда других металлов. А вот кальций, стронций, барий таким способом не получить.

**Пример 8.** Расчет показывает, что разложение пероксида водорода (в быту ее называют, в соответствии со старой номенклатурой, перекисью) сопровождается большим выделением энергии, потому что реакция  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + \frac{1}{2}\text{O}_2$  сильно экзотермическая:  $\Delta H^\circ_{\text{реак}} = -99 \text{ кДж}$ . Эту реакцию наблюдал каждый, кто обрабатывал порезанный палец аптечным раствором перекиси: раствор буквально вскипает, выделяя пузырьки кислорода. Почему же мы при этом не чувствуем нагрева? Аптечный препарат — это сильно разбавленный (3%-й) раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ . А вот с концентрированными растворами этого вещества обращаться нужно очень осторожно: такие растворы взрываются. Эту реакцию использует небольшой (1–2 см в длину) оранжево-синий жук-бомбардир, который защищается от нападений весьма остроумным способом. В небольшом мешке в его теле накапливается концентрированный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В нужный момент этот раствор быстро смешивается с ферментом каталазой, которая вызывает разложение. У жука одновременно с этой идет еще одна реакция, катализируемая ферментом пероксидазой: окисление гидрохинона пероксидом водорода до бензохинона (это тоже сильно экзотермическая реакция). Выделяющегося тепла достаточно, чтобы нагреть раствор до кипения и даже частично испарить его. Реакция у жука идет настолько быстро, что едкая смесь, разогретая до высокой температуры, выстреливается с громким звуком во врага. Если струя, масса которой всего полграмма, попадет на кожу человека, она вызовет небольшой ожог.

Итак, подведем итоги. Чтобы рассчитать тепловой эффект химической реакции, необходимо:

- 1) записать уравнение реакции и подобрать коэффициенты;
- 2) там, где это необходимо, указать агрегатное состояние вещества;
- 3) под каждым исходным соединением и продуктом реакции написать значение стандартной теплоты образования (взять из таблицы) и умножить его на стехиометрический коэффициент при данном соединении;
- 4) сложить теплоты образования всех продуктов реакции и вычесть сумму теплот образования всех исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты; сложение и вычитание производят с учетом знаков теплот образования.

#### **§ 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ И РАСЧЕТ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ. ЗАКОН ГЕССА**

Как мы убедились, знания теплоты образования различных химических соединений позволяют рассчитать тепловой эффект любой химической реакции, в которой эти соединения участвуют. В настоящее время эти значения известны для многих тысяч неорганических и



органических соединений, что позволяет химикам (и не только им) рассчитывать тепловые эффекты самых разнообразных химических процессов при различных условиях.

Естественно возникает вопрос: как же определяют теплоты образования химических соединений? В некоторых случаях это сделать довольно просто. Если данное вещество можно непосредственно получить из простых веществ, причем реакция идет количественно, т. е. на 100%, достаточно провести эту реакцию и измерить ее тепловой эффект. Например, тепловой эффект реакции горения серы в кислороде численно как раз и равен теплоте образования диоксида серы, потому что сера и кислород — простые вещества. Так же можно определить теплоту образования многих оксидов, хлоридов, сульфидов и т. п.

Для измерения тепловых эффектов используют специальные приборы — калориметры. В них проводят реакции с точно известными количествами реагентов и измеряют количество выделившейся (или поглотившейся) теплоты по изменению температуры в ходе реакции. Современные калориметры — сложные приборы. В них можно измерять температуру с очень высокой точностью, например,  $0,001^{\circ}\text{C}$  и даже точнее.

В калориметрах измеряют также теплоту фазовых превращений, теплоту растворения, теплоемкости тел. В простейшем случае калориметр — это сосуд, наполненный калориметрической жидкостью с известной теплоемкостью, которая помещена в оболочку с малой теплопроводностью. Изучаемый процесс проводят так, чтобы его теплота быстро и полностью передавалась калориметру (или отнималась от него). Зная теплоемкость калориметра и точно измерив изменение температуры, определяют теплоту процесса. При точной работе учитывают возможность теплообмена с окружающей средой.

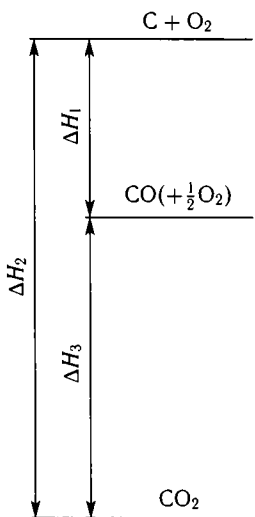
Для определения теплот сгорания используют калориметрическую бомбу, которую предложил в XIX веке французский физикохимик Марселен Бертло. В ней проводят сжигание испытуемого соединения (органического или неорганического) в атмосфере кислорода под высоким давлением 2–3 МПа (20–30 атм); в этих условиях происходит полное сгорание вещества. Для работы с особо точными калориметрами требуется отдельное помещение; с их помощью можно измерить тепловые потоки порядка десятиmillionной доли джоуля в секунду. Этого достаточно, чтобы измерить тепловые эффекты химических процессов, проходящих даже при сокращении мышц крыльев насекомого. Только с помощью очень точных приборов оказалось возможным с большой точностью определить тепловые эффекты множества важных процессов, например, для перехода графит — алмаз  $\Delta H^{\circ} = 1,8961 \text{ кДж/моль}$ .

Однако подавляющее большинство химических соединений трудно или невозможно непосредственно получить из простых веществ. Это

относится практически ко всем органическим соединениям, ко многим неорганическим соединениям, например,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{KNO}_3$  и др. Даже теплоту образования такого простого соединения, как монооксид углерода (угарный газ) не удастся измерить непосредственно, поскольку реакция  $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$  всегда сопровождается реакцией полного окисления:  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ . В таких случаях на помощь приходит закон, сформулированный в 1840 г. петербургским академиком Германом Ивановичем Гессом: «Когда образуется какое-либо химическое соединение, то при этом всегда выделяется одно и то же количество теплоты независимо от того, происходит ли образование этого соединения непосредственно или же косвенным путем и в несколько приемов». При этом имеется в виду, что исходные вещества — одни и те же во всех случаях.

Поясним применение этого закона для определения теплоты образования  $\text{CO}$ .

На рис. 4 показаны уровни энергии для простых веществ (углерод в виде графита и кислород), а также для двух возможных продуктов их взаимодействия —  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Необходимо определить тепловой эффект  $\Delta H_1$  реакции  $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ , который нельзя измерить непосредственно. Зато можно определить экспериментально тепловые эффекты для двух других процессов: один из них — это сжигание углерода  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  в чистом кислороде (тепловой эффект  $\Delta H_2$ ), другой — тепловой эффект  $\Delta H_3$  сжигания в кислороде специально полученного и очищенного монооксида углерода  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ . Из закона Гесса следует, что тепловой эффект реакции  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  ( $\Delta H_2$ ) можно представить в виде суммы тепловых эффектов двух других реакций,  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_3$ , когда  $\text{CO}_2$  образуется в два приема. Из рисунка видно, что  $\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3$ . Экспериментально найдены такие значения (в пересчете на стандартные условия при  $25^\circ\text{C}$ ):  $\Delta H_2^\circ = -394$  кДж/моль,  $\Delta H_3^\circ = -284$  кДж/моль. Отсюда легко рассчитать нужную величину  $\Delta H_1^\circ = -394 - (-284) = -110$  кДж/моль. Но  $\Delta H_1$  — это тепловой эффект реакции образования  $\text{CO}$ , т. е. теплота образования этого соединения. Таким образом, было получено значение  $\Delta_f H^\circ(\text{CO}) = -110$  кДж/моль, которое нельзя было измерить непосредственно.

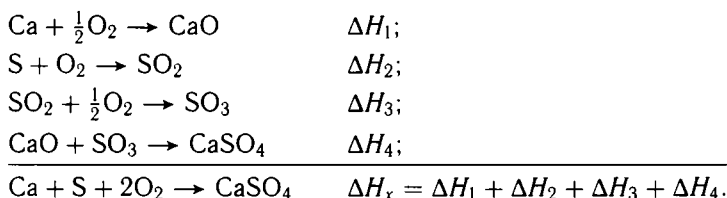


**Рис. 4.** Энергетическая диаграмма превращения углерода в его оксиды

Понятно, что сжигание проводят не при  $25^{\circ}\text{C}$ , а при более высоких температурах. Для пересчета экспериментальных данных для других температур используют уравнение Кирхгофа, которое определяет зависимость теплового эффекта реакции от температуры. При постоянном давлении  $d\Delta H/dT = \Delta C_p$ , где  $\Delta C_p$  — изменение теплоемкости системы, т. е. разность теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ. Это уравнение позволяет рассчитать тепловой эффект реакции при любой температуре  $T_2$ , если известен тепловой эффект при температуре  $T_1$ , а также есть данные о зависимости теплоемкостей всех участников реакции от температуры в интервале от  $T_1$  до  $T_2$ . Интегрирование приведенного уравнения дает:  $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$ . Температурная зависимость  $\Delta C_p$  обычно задается в виде эмпирически полученного полинома с несколькими членами (такие полиномы и их коэффициенты имеются, например, в базе термодинамических данных Института высоких температур РАН «ИВТАНТЕРМО»). Если не требуется расчет с очень высокой точностью, полагают, что величина  $\Delta C_p$  не зависит от температуры, и тогда уравнение упрощается:  $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + (T_2 - T_1)\Delta C_p$ . По такому же уравнению можно определить теплоту образования различных соединений.

Закон Гесса аналогично используют и в более сложных случаях, комбинируя теплоты реакций, которые можно определить экспериментально, чтобы получить неизвестную величину. При этом можно, как это показано на примере СО, использовать энергетические диаграммы, а можно применить одно из следствий закона Гесса, которое гласит: термохимические уравнения можно складывать и вычитать, вместе с их тепловыми эффектами, как алгебраические уравнения. При этом отдельные уравнения с их тепловыми эффектами можно умножать на любые числа — положительные, отрицательные или дробные. В частности, при записи химического уравнения в обратном порядке (умножение на  $-1$ ) знак его теплового эффекта меняется на обратный. Поясним сказанное на нескольких примерах.

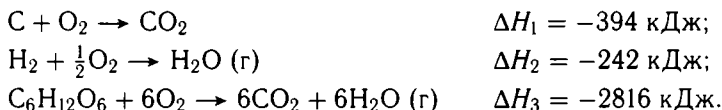
**Пример 1.** Определение теплоты образования сульфата кальция. Трудно (а точнее — невозможно) провести в одну стадию реакцию образования  $\text{CaSO}_4$  из простых веществ:  $\text{Ca} + \text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$  и измерить ее тепловой эффект (обозначим его  $\Delta H_x$ ). Но можно провести ряд последовательных химических превращений — сжигание кальция в кислороде (тепловой эффект  $\Delta H_1$ ), сжигание серы в кислороде ( $\Delta H_2$ ), окисление  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  ( $\Delta H_3$ , реакцию проводят с помощью катализатора) и взаимодействие двух оксидов —  $\text{CaO}$  и  $\text{SO}_3$ . Запишем уравнения этих реакций одно под другим, вместе с их тепловыми эффектами, и сложим их:



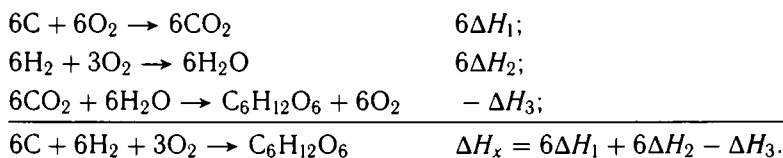
При сложении уравнений такие соединения как  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  оказываются в правой и левой частях с одинаковыми коэффициентами и по правилам действий с алгебраическими уравнениями сокращаются. Таким образом оказывается возможным рассчитать тепловой эффект суммарной «фантастической» реакции  $\Delta H_x$ . А по определению,  $\Delta H_x$  — это и есть теплота образования сульфата кальция,  $\Delta_f H$  ( $\text{CaSO}_4$ ), так как слева в суммарной реакции — только простые вещества.

**Пример 2.** Серу трудно непосредственно превратить в  $\text{SO}_3$ . Однако ее можно сжечь до  $\text{SO}_2$  (тепловой эффект этой реакции равен  $-297$  кДж/моль), а затем  $\text{SO}_2$  окислить до  $\text{SO}_3$  (тепловой эффект этой реакции равен  $-99$  кДж/моль). На основании закона Гесса можно рассчитать тепловой эффект реакции  $\text{S} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$  (он численно равен теплоте образования  $\text{SO}_3$ ):  $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_3) = -396$  кДж/моль.

**Пример 3.** Определение теплоты образования глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  ( $\Delta H_x$ ). Невозможно провести прямую реакцию образования глюкозы из простых веществ — углерода, кислорода и водорода; такая реакция не может идти ни при каких условиях. Но мы можем экспериментально определить теплоты сгорания углерода  $\Delta H_1$ , водорода  $\Delta H_2$  и самой глюкозы  $\Delta H_3$  в чистом кислороде:



Теперь эти уравнения надо скомбинировать так, чтобы получить нереальное, но необходимое нам уравнение реакции образования глюкозы из простых веществ. Сделать это можно так: первое и второе уравнения умножить на 6, а третье умножить на  $-1$ , т.е. записать в обратном порядке, после чего все три уравнения сложить:



Так из экспериментально полученных значений  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$  и  $\Delta H_3$  оказалось возможным рассчитать также и теплоту образования глюкозы  $\Delta H_x = \Delta_f H(C_6H_{12}O_6) = -1000$  кДж/моль. Такое большое значение теплоты образования связано, конечно, с большим числом прочных химических связей в молекуле глюкозы.

Для расчета теплот образования различных химических соединений, которые трудно или невозможно получить непосредственно из простых веществ, широко используют теплоты сгорания различных соединений, как это было показано на примерах монооксида углерода и глюкозы. Теплоты сгорания имеют, конечно, и самостоятельное значение, например, для оценки эффективности того или иного топлива, или, как часто говорят, его теплотворной способности.

Сравним два вида газообразного топлива, которые широко используются в быту. В городе, где есть магистральный газопровод, к плите на кухне подведен метан — основной компонент природного газа (и очень малые количества сильно пахнущего вещества, например, изоамилмеркаптана, чтобы почувствовать запах газа при его утечке: чистый метан не имеет запаха). Метан — хорошее топливо, теплота его сгорания составляет 882 кДж/моль.

Сельские жители, а также туристы, часто используют другой газ — пропан (или газовые смеси, содержащие пропан, например, смесь пропана с бутаном). На пропане работают и многие автомобили, особенно грузовые. Пропаном заполняют баллоны красного цвета, в которых он находится в сжиженном состоянии под небольшим давлением. Такие баллоны используют там, где нет магистрального газопровода. Почему же в баллоны не закачивают метан — ведь он дешевле? Вот тут-то нам и пригодится умение рассчитывать тепловые эффекты реакций горения.

Метан не сжижается при комнатной температуре, но его можно закачать под большим давлением (15 МПа, или 150 атм) в стальной баллон. Такие баллоны (их объем 40 л) часто можно увидеть на стройках, в больницах — там в них хранят сжатый кислород. Рассчитаем, сколько тепловой энергии можно получить, имея такой баллон с метаном. При нормальных условиях (0°C, 1 атм) в баллоне поместится  $40/22,4 = 1,8$  моль метана, а под давлением 15 МПа и комнатной (20°C) температуре в баллон войдет примерно 250 моль метана. При его сжигании выделится  $250 \cdot 882 \approx 220000$  кДж.

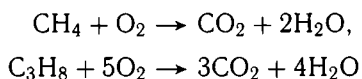
Посмотрим теперь, много ли теплоты можно получить, имея бытовой газовый баллон с жидким пропаном. Объем такого баллона 50 л, но так как давление в нем невелико — около 1 МПа, его стенки намного тоньше и он значительно легче (и безопаснее) баллона со сжатым метаном. Плотность жидкого пропана 0,5 г/см<sup>3</sup>, теплота его сгорания 2202 кДж/моль. Пусть баллон заполнен не доверху и в нем 40 л жид-

кого пропана, т. е. 20 кг или примерно 455 моль. При полном сгорании этого количества пропана выделится около миллиона килоджоулей, что почти в пять раз больше, чем можно получить при использовании баллона со сжатым метаном.

Теплоты сгорания используются и при расчетах эффективности других видов топлива — угля, нефти, древесины и т. д. В отличие от метана и пропана это — не индивидуальные химические соединения, поэтому их теплоту сгорания выражают в кДж/кг или МДж/кг, причем у разных образцов одного вида топлива эти теплоты могут отличаться. Сравнить эффективность различных видов топлива можно с помощью таблицы, в которой приведены усредненные теплоты сгорания. При этом учитывается и теплота, затраченная на испарение содержащейся в топливе и образующейся при сгорании воды.

Вид топлива	Теплота сгорания, МДж/кг
Бензин	43,5–45
Дизельное топливо	43
Нефть, мазут, керосин	41
Антрацит, древесный уголь	31
Каменный уголь	29
Этанол	25
Метанол	19,5
Бурый уголь, сухой торф	15
Горючие сланцы	14–16,5
Древесина сухая	15
Древесина свежая	8

Очевидно, что теплотворная способность газообразного топлива в расчете на массу будет сильно отличаться от теплоты сгорания в расчете на объем (или на 1 моль — эти величины пропорциональны друг другу), как это уже было показано ранее на примере сгорания водорода, метана и ацетилена (пример 6 в предыдущем параграфе). Например, при сгорании 1 моль угля выделяется 394 кДж, а при сгорании 1 моль водорода (с образованием паров воды) выделяется 242 кДж. При сгорании же 1 кг угля выделяется 32,8 МДж, а при сгорании 1 кг водорода — 121 МДж. Теплота сгорания газов в расчете на 1 моль (или на 1 л) значительно сильнее зависит от состава молекул, чем теплота сгорания на единицу массы. Так, из уравнений реакций горения метана и пропана:



видно, что при одном и том же числе молекул в пропане содержится намного больше «горючего вещества» — в три раза больше атомов углерода и в два раза больше атомов водорода. Поэтому теплота сгорания пропана в расчете на единицу объема в 2,5 раза превышает теплоту сгорания метана. Если же взять равные массы газов, то «горючего вещества» (количество атомов углерода и водорода) в них будет примерно одинаково. В результате удельные (т. е. в расчете на единицу массы) теплоты сгорания метана и пропана отличаются всего на 10%. Аналогичные рассуждения справедливы и при сопоставлении теплоты сгорания топлива с его химическим составом. Например, каменный уголь содержит обычно 82% углерода, бурый уголь — 69%, а древесина — только 50%, тогда как по содержанию водорода (около 5%) они почти не различаются.

Конечно, при оценке экономической эффективности того или иного топлива, кроме его качества (теплоты сгорания), нужно учитывать и другие факторы. В их числе — стоимость производства топлива, удобство и стоимость его транспортировки, удобство и возможность использования для конкретных целей (печку можно топить дровами или углем, но нельзя бензином; двигатель внутреннего сгорания рассчитан только на жидкое топливо и т. д.). Экологически водород — «чистое» топливо. Но высокая стоимость его производства, опасность хранения препятствуют его широкому использованию. В некоторых странах (например, в Бразилии) в качестве автомобильного топлива в качестве частичной замены бензина в больших количествах используют этиловый спирт (этанол), хотя теплота сгорания у него ниже, чем у бензина. Бензин получают из нефти, которая относится к невозобновляемым видам топлива. Кроме того, нефть целесообразно использовать для получения разнообразных веществ (полимеров, лекарств и т. д.), а не сжигать как топливо (об этом говорил еще Д. И. Менделеев). Спирт же можно получать переработкой (ферментацией) биомассы — рисовой шелухи, отходов кукурузы, сахарного тростника и др., т. е. из возобновляемых источников. И хотя естественная скорость воспроизводства биомассы равна всего лишь 0,1% в год, использование только 10% этого прироста позволило бы удвоить современный уровень производства энергии. Очень важно также, что замена бензина спиртом снижает выброс двигателем вредных продуктов, что уменьшает загрязнение воздуха.

## § 5. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РАСТВОРЕНИЯ

Растворение веществ (будем рассматривать только водные растворы) может сопровождаться как выделением тепловой энергии, так и ее поглощением. Еще в 1826 г. шведский химик Йенс Якоб Берце-

лиус и российский химик Герман Гесс выяснили, что если воду при  $0^{\circ}\text{C}$  смешать с концентрированной серной кислотой в весовом соотношении 1 : 4 (образуется 80%-й раствор), то температура раствора повысится до  $100^{\circ}\text{C}$ . А максимальное повышение температуры, на  $159$  градусов, наблюдается, если на  $100$  г кислоты взять  $338$  г воды. Если в такую смесь опустить колбочку с чистой водой, она закипит (сам раствор кислоты при такой концентрации закипает лишь при  $210^{\circ}\text{C}$ ). Очень сильное разогревание наблюдается также, если насыпать в воду при комнатной температуре достаточное количество едкой сухой щелочи — гидроксида калия и быстро перемешать.

Эндотермическое растворение с понижением температуры характерно для некоторых кристаллических солей. Например, если в тонкий химический стакан с водой, стоящий на мокрой деревянной подставке, насыпать достаточно нитрата аммония (аммиачной селитры) и быстро перемешать, стакан не только покроется инеем, но и примерзнет к подставке! Стакан при этом можно поднять вместе с подставкой (она должна быть деревянной, так как дерево имеет низкую теплопроводность).

Рассмотрим несколько необычных, а иногда и парадоксальных на первый взгляд фактов, связанных с тепловыми эффектами растворения в воде некоторых веществ.

**Факт 1.** Теплота растворения в воде серной кислоты (в расчете на 1 моль кислоты) очень сильно зависит от соотношения  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ : чем больше воды добавлено, тем больше выделяется теплоты (в расчете на 1 моль серной кислоты).

$\frac{\text{Моль } \text{H}_2\text{O}}{\text{Моль } \text{H}_2\text{SO}_4}$	...	0,5	1	5	10	50	1000	10000	50000	$\infty$
$\Delta H$ , кДж/моль		-15,7	-28,1	-58,0	-67,0	-73,3	-78,6	-87,1	-92,2	-96,2

Это кажется удивительным: для полного выделения тепловой энергии нужны миллионы молекул воды на одну-единственную молекулу кислоты!

Тепловые эффекты растворения серной кислоты в воде изучил количественно, причем очень детально, в середине XIX века датский физико-химик Юлиус Томсен. Он сумел достаточно точно провести измерения вплоть до 1600-кратного разбавления кислоты (почти 560 мл воды на 1 мл кислоты). Вот краткое описание эксперимента, взятое из старой работы: «Теплота смешения рассчитывалась по повышению температуры раствора в калориметре. Использовали платиновый сосуд объемом 600 мл с крышкой и отверстием для термометра, который помещали в тонкостенный медный сосуд, а тот — в серебряный сосуд с крышкой. Все сооружение находилось в стальном сосуде с двойными стенками,

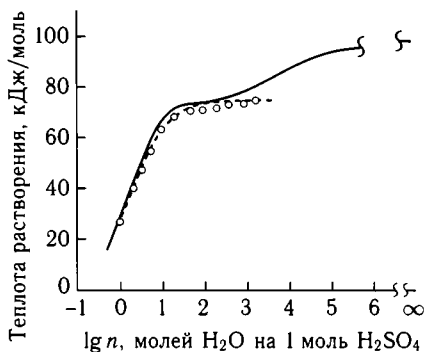
между которыми помещалось от 10 до 14 л воды с мешалкой и термометром. Воду заливали за несколько дней до эксперимента и ставили калориметр на деревянную скамью в большой комнате, изолированной от солнечных лучей. Все изучаемые жидкости, термометры, мешалки и т. п. выдерживались несколько дней в этой же комнате, чтобы все они приняли точно одинаковую температуру». К этому можно добавить, что Томсен измерял температуру с точностью 0,001 градуса, используя для отсчета зрительную трубу.

Результаты измерений Томсен аппроксимировал гиперболической кривой зависимости выделившейся теплоты  $Q$  (в калориях) от мольного избытка воды  $n$ :  $Q = 17860n/(n + 1,7983)$ . Очевидно, что при  $n \rightarrow \infty$   $Q \rightarrow 17,86$  ккал (74,7 кДж). В середине XX века точность измерений резко возросла. Так, с помощью платинового термометра сопротивления можно было, измеряя температуру с точностью до 0,00005 °C, получить данные для  $n = 2500$ . В последующем с помощью термоэлектрической батареи с тысячами спаев стало возможным измерять изменения температуры до  $10^{-7}$  градуса! Это позволило провести измерения при разбавлениях в сотни тысяч раз. Результаты приведены на рис. 5.

Тепловой эффект при бесконечном разбавлении был получен путем экстраполяции данных для самых больших значений  $n$  к бесконечному разведению на основании уравнения Дебая–Хюккеля (для сильно разбавленных растворов при концентрации менее 0,001 моль/л это уравнение дает прямую в координатах  $Q, \sqrt{C}$ ).

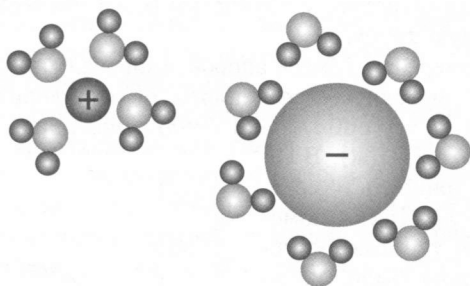
Как же объяснить все эти факты? Теплота при растворении выделяется в результате сильно экзотермического процесса — электростатического взаимодействия образующихся при растворении ионов с дипольными молекулами воды. Этот процесс называется гидратацией. Катионы ориентируют вокруг себя отрицательные концы диполей (на атомах кислорода), анионы — положительные концы (на атомах водорода), как это схематически представлено на рис. 6.

Гидратация ионов, особенно маленьких, сопровождается огромным выделением тепловой энергии. Так, при полной гидратации иона  $H^+$



**Рис. 5.** Зависимость теплового эффекта растворения серной кислоты в воде от степени разбавления: о — экспериментальные данные Томсена, --- — его эмпирическое уравнение, — — современные данные

(фактически протона) выделяется порядка 1100 кДж/моль (а моль в данном случае — всего лишь 1 г). Когда молекул воды немного, они ориентируются вокруг ионов, образуя первый гидратный слой. Так, методом рентгеновской дифракции показано, что формирующаяся вокруг аниона  $\text{NO}_3^-$  первая гидратная оболочка состоит из 6 или 9 молекул воды.



**Рис. 6.** Схема гидратации молекулами воды катионов и анионов

Очевидно, что если на два иона, образовавшихся при диссоциации молекул  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , приходится всего одна или две молекулы воды, их совершенно недостаточно для полной гидратации ионов. При добавлении каждой последующей молекулы воды происходит дальнейшая гидратация с выделением дополнительной энергии. Тот факт, что даже 1000 молекул воды на одну молекулу серной кислоты не приводят к максимально возможной гидратации, показывает, что ионы в растворе окружены не одним, а несколькими слоями из молекул воды (их иногда называют гидратной шубой). Вокруг первого гидратного слоя выстраивается второй, диполи воды в нем ориентированы противоположно диполям первого слоя. Вокруг второго слоя выстраивается третий и т. д. Чем дальше от центрального иона, тем более рыхлым становится гидратный слой: молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  ориентируются не так жестко, и энергия гидратации в расчете на каждую молекулу воды постепенно убывает, что и демонстрирует график: при  $n > 10$  зависимость резко меняется, т. е. значительная часть теплоты гидратации выделяется, когда на одну молекулу кислоты приходится менее 10 молекул воды. Образование второго, третьего и т. д. гидратного слоя вокруг ионов сопровождается намного меньшим выделением энергии, и кривая приближается к предельному значению, найденному Томсеном.

Почему же при  $n > 300$  кривая снова ползет вверх, хотя и значительно медленнее, чем при малых  $n$ ? Объяснение простое. В водных растворах серная кислота диссоциирует на ионы в две стадии. Пока концентрация кислоты заметно выше 0,1 моль/л ( $n \ll 550$ ) диссоциа-

ция идет на 100%, но только по первой ступени:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ . Именно в этом смысле серная кислота считается сильной кислотой. При очень сильном разбавлении начинает идти диссоциация по второй ступени:  $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ . Эта реакция обратима, равновесие сдвигается вправо только при самых сильных разбавлениях. Так что относительно диссоциации по второй ступени серная кислота значительно более слабая. По интенсивности линий в спектрах комбинационного рассеяния растворов серной кислоты было показано, что при концентрации 0,1 моль/л раствор имеет следующий ионный состав:  $\text{H}^+$  56,8%,  $\text{HSO}_4^-$  29,5%,  $\text{SO}_4^{2-}$  13,7%. Таким образом, при очень сильных разбавлениях число ионов в растворе постепенно увеличивается, что приводит к дальнейшему выделению тепловой энергии в результате их гидратации. Почему график Томсена (в соответствии с его формулой) выходит на горизонтальную прямую, понятно: чувствительности его измерений не хватило для изучения более разбавленных растворов.

Огромное число молекул воды, необходимых для полной гидратации не покажется столь удивительным, если учесть, что количество этих молекул увеличивается пропорционально кубу номера слоя, и им нужно гидратировать три иона. Так, 300 молекул воды вокруг одного иона — это всего лишь несколько (менее пяти) слоев воды. А миллион молекул вокруг трех ионов дают гидратные оболочки, состоящие примерно из 30 слоев каждая. При этом молекулы воды в последних слоях ориентированы исключительно слабо и почти не отличаются от молекул в чистой воде.

**Факт 2.** При растворении в воде бромида лития раствор сильно нагревается, а при растворении бромида калия — охлаждается (и тоже сильно). Почему так происходит?

При растворении твердых веществ должно произойти разрушение кристаллической решетки. Если вещество имеет молекулярный состав, его кристаллическая решетка не очень прочная: молекулы обычно связаны друг с другом относительно слабыми вандерваальсовыми связями, и вещество имеет сравнительно низкую температуру плавления или возгонки. Например, белый фосфор (молекулы  $\text{P}_4$ ) плавится при  $44,1^\circ\text{C}$ , иод (молекулы  $\text{I}_2$ ) — при  $113,5^\circ\text{C}$ , сера (молекулы  $\text{S}_8$ ) — при  $112,8^\circ\text{C}$  и т. д. Кристаллический иод также очень легко возгоняется. Практически все твердые органические соединения имеют молекулярную кристаллическую решетку.

Почти все соли и щелочи имеют значительно более прочную ионную решетку, в которой ионы связаны друг с другом сильным кулоновским взаимодействием. В результате температура плавления таких веществ намного выше. Сравним сходные на первый взгляд вещества —

хлорид алюминия  $\text{AlCl}_3$  и его фторид  $\text{AlF}_3$ . Первое вещество имеет молекулярное строение и легко возгоняется уже при  $180^\circ\text{C}$  (молекулы  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ). Фторид же имеет ионную структуру и потому возгоняется лишь при  $1270^\circ\text{C}$  — различие разительное!

Для разрушения ионной решетки требуется большая энергия, исчисляемая многими сотнями килоджоулей на моль вещества. Вот лишь несколько примеров энергии кристаллической решетки (в кДж/моль) для ряда солей:

LiF	1046
LiCl	861
LiBr	818
LiI	759
KF	826
KCl	717
KBr	689
KI	645

Энергия кристаллической решетки известна для множества веществ и собрана в больших таблицах. Рассматривая их, можно делать интересные выводы о зависимости прочности решетки от размера катиона и аниона (чем они меньше, тем решетка прочнее), а также от соотношения радиусов катионов и анионов (чем различие больше, тем решетка менее прочная). Но нас сейчас интересует другое, а именно, тепловой эффект растворения кристаллических веществ в воде. Почему в одних случаях раствор нагревается, а в других — охлаждается?

Образовавшиеся при разрушении кристаллической решетки ионы сольватируются — окружаются в растворе молекулами растворителя; в случае водного раствора — гидратируются. Как мы уже видели на примере серной кислоты, гидратация ионов сопровождается очень сильным тепловыделением, также исчисляемым сотнями килоджоулей на моль. При этом чем меньше радиус иона и чем больше его заряд, тем больше теплота гидратации. Так, теплота гидратации больших однозарядных катионов рубидия  $\text{Rb}^+$  (радиус 0,149 нм) составляет 314 кДж/моль, меньших по размеру катионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$  (радиус 0,104 нм) составляет 1615 кДж/моль, еще меньших ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  (радиус 0,080 нм) — 2130 кДж/моль. И если выделяемая при гидратации энергия больше той, которая затрачена на разрушение решетки, раствор будет нагреваться, а если энергия решетки больше теплоты гидратации, раствор охлаждается (эндотермический процесс, недостаток энергии восполняется за счет окружения).

Приведем несколько примеров солей, растворение которых в воде экзотермично и эндотермично (в скобках указан округленный тепловой

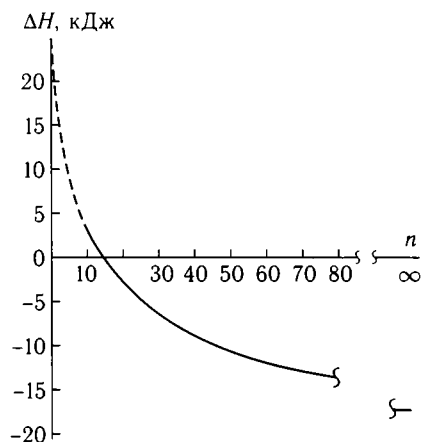
эффект растворения в 300-кратном мольном избытке воды, в килоджоулях на 1 моль соли):

NaBr	−0,3
LiCl	−36
LiBr	−48
CaCl <sub>2</sub>	−80
NaCl	+4
NH <sub>4</sub> Cl	+15
KCl	+17
KBr	+20
KNO <sub>3</sub>	+34
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	+26
KClO <sub>4</sub>	+50

Подведем итог. Энергетический эффект растворения ионных кристаллических веществ складывается из двух составляющих: эндотермической стадии разрушения кристаллической решетки и экзотермического процесса гидратации ионов. По абсолютной величине тепловые эффекты обоих процессов очень велики и составляют сотни килоджоулей на моль. Но алгебраическая сумма этих двух эффектов часто оказывается небольшой величиной, которая может быть как положительной, так и отрицательной. Если энергия кристаллической решетки оказывается по абсолютной величине больше энергии гидратации катионов и анионов, то при растворении соли температура раствора будет понижаться (тепловая энергия среды совместно с энергией гидратации затрачивается на разрушение кристаллической решетки соли). Если же энергия кристаллической решетки по абсолютной величине меньше энергии гидратации, раствор нагревается. В редких случаях совпадения энергии кристаллической решетки и теплоты гидратации ионов процесс окажется термонеutralным: температура при растворении не изменяется. Примером почти термонеutralного процесса может служить растворение бромида натрия.

Теперь легко ответить на поставленный вопрос. Теплота гидратации иона  $\text{Li}^+$  (радиус 0,068 нм) равна 558 кДж/моль, а более крупного иона  $\text{K}^+$  (радиус 0,133 нм) — 361 кДж/моль. Чуть меньше теплота гидратации аниона  $\text{Br}^-$  (радиус 0,196 нм) — 309 кДж/моль. Вот и получается, что при растворении в воде бромида лития на разрушение решетки затрачивается (в расчете на 1 моль) 818 кДж, а выделяется  $558 + 309 = 867$  кДж. «Излишек» идет на нагрев раствора. При растворении же бромида калия на разрушение решетки затрачивается 689 кДж, а выделяется  $361 + 309 = 670$  кДж. «Недостаток» энергии восполняется за счет «внешней среды» — раствор охлаждается.

**Факт 3.** При растворении зеленых кристаллов  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в небольшом количестве воды процесс эндотермический (раствор охлаждается). Когда мольный избыток воды по отношению к хлориду меди достигает 14, процесс становится термонейтральным. При мольном избытке воды более 14 растворение экзотермическое (раствор нагревается). Количественно эти тепловые эффекты также исследовал Томсен. Он получил эмпирическую формулу, которая при пересчете калорий в джоули имеет вид  $\Delta H = 3,35 - 21,02(n - 10)/(n + 11,24)$  кДж, где  $n$  — число молей воды на 1 моль  $\text{CuCl}_2$ . Видно, что в пределе при  $n \rightarrow \infty$



**Рис. 7.** Тепловой эффект растворения  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в воде в зависимости от мольного избытка воды  $n$

$\Delta H \rightarrow -17,67$  кДж. Этот график представлен на рис. 7 (при  $n < 10$  кристаллы просто не растворятся в данном количестве воды, поэтому измерения невозможны). Как объяснить такую зависимость?

Когда на одну «молекулу» (1 моль)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  приходится 14 молекул (14 моль) воды, энергия кристаллической решетки соли как раз равна суммарной энергии гидратации ионов (с учетом уже частично прошедшей ранее гидратации при образовании кристаллогидрата  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). При большем избытке воды энергия гидратации увеличивается (см. первый пример), тогда как энергия решетки остается прежней, поэтому рас-

створение сопровождается повышением температуры. При меньшем избытке воды энергия гидратации уменьшается — растворение идет с понижением температуры.

**Факт 4.** Сульфат меди образует несколько кристаллогидратов, в которых молекулы воды встроены в кристаллическую решетку кристаллов. Самый известный — пятиводный медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Теплоты растворения этих веществ ( $\Delta H_{\text{раств}}$ ) в одинаковом (800-кратном) избытке воды не только сильно различаются, но даже имеют разный знак:

Вещество . . . . .	$\text{CuSO}_4$	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$\Delta H_{\text{раств}}$ , кДж/моль . . . . .	-66,5	-15,1	+11,7

Как это объяснить?

Как мы уже знаем, тепловой эффект растворения каждой соли складывается из энергии кристаллической решетки и энергии гидратации ионов. Энергия кристаллической решетки при переходе от безводного сульфата меди к пентагидрату — медному купоросу увеличивается, но не очень значительно. Об этом свидетельствует, например, такой факт, что уже при хранении на воздухе медный купорос частично теряет воду, переходя в тригидрат; при не очень сильном нагревании синие кристаллы купороса полностью теряют воду, превращаясь в серовато-белый порошок безводной соли. В то же время для полного разрушения кристаллической решетки сульфата меди требуется огромная энергия.

Энергия гидратации, как мы видели из предыдущих примеров, сильно зависит от того, сколько молекул воды участвуют в этом процессе, причем наибольший эффект вызывают самые первые молекулы воды. В кристаллах безводной соли молекул воды нет вовсе, поэтому при растворении этой соли энергия гидратации выделится в полном объеме. В результате суммарная энергия гидратации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  окажется по абсолютной величине больше энергии кристаллической решетки, а суммарный процесс будет экзотермическим. В тригидрате и тем более в пентагидрате процесс гидратации уже в значительной степени прошел ранее, при образовании этих солей. Но в первом случае «дополнительная» энергия гидратации при растворении тригидрата в воде еще достаточно велика и «перекрывает» энергию кристаллической решетки, так что в целом процесс экзотермический. При растворении же медного купороса (пентагидрата) «дополнительная» энергия гидратации по абсолютной величине будет уже меньше энергии кристаллической решетки — в целом процесс будет эндотермическим и раствор охладится.

## § 6. ЭНЕРГЕТИКА ЖИВОГО

Всеобщий закон сохранения энергии выполняется, конечно, не только для химических реакций. Он применим и к другим процессам, в том числе к жизнедеятельности человека. В течение всей жизни человек непрерывно совершает работу. Даже в тот момент, когда он ничего не делает, за него «работают» многочисленные органы: мышцы ритмично расширяют грудную клетку, наполняя ее воздухом, другие мышцы заставляют пульсировать сердце и кровеносные сосуды, много энергии расходуется и на работу других органов и особенно — на поддержание постоянной температуры тела. Так, теплоотдача даже спящего взрослого человека соответствует примерно мощности 90 Вт ( $1 \text{ Вт} = 1 \text{ Дж/с}$ ).

Из закона сохранения энергии следует, что человеку нужно иметь некоторый «запас» энергии и постоянно пополнять его. Как известно,

расход энергии у человека восполняется единственным образом — питанием. Попробуем хотя бы приблизительно разобраться, сколько энергии запасено в продуктах питания и как она тратится.

Организм человека — это уникальный «химический комбинат», в котором идет множество разнообразных химических реакций. Их главное отличие от тех процессов, которые протекают в лабораторных колбах и промышленных реакторах, состоит в том, что в организме все реакции идут в исключительно «мягких» условиях (при атмосферном давлении и невысокой температуре), с высоким выходом и селективностью, т.е. образуется мало вредных побочных продуктов (а те, что образуются, регулярно выводятся из организма).

Пища в организме расходуется как на построение тканей, так и для выработки энергии. Три главных компонента пищи — это белки, жиры и углеводы (к последним относятся сахара и различные полисахариды, например, крахмал). В результате пищеварения все эти вещества превращаются в более простые, которые разносятся кровью во все клетки организма. Туда же кровь доставляет кислород из легких. Окисление органических веществ в клетках кислородом и является основным источником энергии. Конечные продукты этих реакций окисления — вода и углекислый газ (в организме образуется также и множество продуктов неполного окисления, которые выводятся из него). Конечно, помимо энергетических потребностей, из органических веществ в клетках стоятся новые ткани и обновляются старые.

Реакции окисления органических веществ в клетках организма идут не так, как в обычной колбе, и уж совсем не так, как при их сжигании в калориметре. Однако, по закону Гесса, суммарный тепловой эффект реакции окисления не зависит от ее механизма, т.е. от числа и сложности промежуточных стадий, и является постоянной величиной.

Рассмотрим тепловой эффект лишь одной реакции — окисления самого распространенного углевода в продуктах питания, т.е. обычного сахара (его химическое название — сахароза, формула —  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ). Рассчитаем тепловой эффект полного окисления сахарозы до газообразного диоксида углерода и жидкой воды (так как реакция идет при температуре около  $37^\circ\text{C}$ ):  $C_{12}H_{22}O_{11} + 12O_2 \rightarrow 12CO_2 + 11H_2O$  (ж).

Необходимые для расчета теплоты образования всех участников реакции берем из таблицы и получаем, что тепловой эффект этой реакции составляет  $-5650$  кДж (на 1 моль сахарозы). Это очень много: энергии, выделяющейся при полном окислении 1 моль сахарозы (меньше двух стаканов сахарного песка), достаточно, чтобы вскипятить большой 17-литровый бак с водой! Теперь понятно, что если бы пища окислялась в организме быстро и полностью, то уже несколько съеденных кусочков сахара вызвали бы недопустимое перегревание тела человека.



Рассчитаем, например, как поднялась бы температура тела после стакана сладкого чая, если бы весь сахар из чая (три чайные ложки, 30 г) сразу окислился в организме до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Теплоемкость тела примем равной теплоемкости воды.

Указанное количество сахара соответствует  $30/342 = 0,088$  моль сахарозы, полное окисление которой сопровождается выделением 497 кДж. Если вся эта энергия немедленно пойдет на нагрев тела человека (примем его теплоемкость равной  $4,2 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$ , а массу равной 70 кг), то тело нагреется на  $497/(70 \cdot 4,2) = 1,7$  градуса, т. е. с  $36,6$  до  $38,3^\circ\text{C}$ ! Этого, однако, не происходит, поскольку биохимические процессы сильно «растянуты» во времени (а также в пространстве), что способствует эффективному теплоотводу. Сначала сахароза при пищеварении расщепляется на более простые сахара — глюкозу и фруктозу, которые поступают в кровь (фруктоза в печени может затем снова переходить в глюкозу). Уровень глюкозы в крови организм поддерживает постоянным — около 1 г/л. Если глюкоза поступает в кровь в избыточном количестве, она запасается в организме в виде гликогена и других соединений — человек прибавляет в весе. При интенсивной физической работе идет обратный процесс — недостающая глюкоза вновь поступает в кровь, а ее окисление в клетках дает энергию, которая расходуется на сокращение мышц (приведена очень сильно упрощенная картина обмена веществ).

Каждый человек должен хотя бы приблизительно представлять, сколько энергии поступает в его организм с пищей и сколько расходуется в течение суток. Количество поступающей энергии определяется количеством и составом пищи. Энергетический эквивалент пищи, ее калорийность, принято выражать в килокалориях на 100 г данного продукта (1 ккал = 4,18 кДж). Так, сливочное масло содержит около 83% жира и имеет калорийность 750 ккал; говяжий или свиной жир, а также подсолнечное масло содержат почти 100% жира (калорийность — 900 ккал). Белковые продукты — яйца, рыба, мясо, сыр, творог содержат от 13 до 25% белка, а их калорийность зависит также от содержания жира и может отличаться очень сильно — от 60 ккал для трески до 490 ккал для свинины. Источник углеводов — это хлеб, крупы, мучные изделия, сахар. Они содержат от 45 (ржаной хлеб) до 100% углеводов (чистый сахар) с соответствующей калорийностью от 200 до 400 ккал.

Подробные данные о составе и калорийности пищевых продуктов можно найти в специальных справочниках, популярных статьях (их множество в Интернете), на этикетках продуктов. Подобные сведения особенно важны для людей, страдающих нарушениями обмена веществ. Не следует удивляться, что данные разных таблиц могут различаться: ведь качество и состав одних и тех же продуктов тоже разные.

Одна из основ рационального питания такова: количество поступающей с пищей энергии не должно превышать расход энергии более чем на 5%. А как узнать расход энергии? Он зависит от возраста, пола, интенсивности труда. Например, работа женщины, не связанная с большими физическими нагрузками (секретарь, бухгалтер и т. п.), требует поступления в организм около 2100 ккал в сутки, тогда как тяжелая мужская работа (шахтер, бетонщик, лесоруб и т. д.) требует ежедневно уже около 4300 ккал.

Попробуйте оценить свой суточный расход энергии, используя указанный здесь средний расход (ккал/ч); разброс в значениях отражает разную интенсивность занятия, а также физические особенности человека.

Сон	50–70
Чтение	100
Занятия в школе, в вузе	110
Мытье посуды, глажка	120–140
Пешая прогулка	160–190
Вытирание пыли, подметание	175
Стирка белья, мытье полов	235
Танцы (не спортивные)	300–400
Бег трусцой	360–480
Езда на велосипеде	210–540
Плавание	200–600
Игра в футбол, теннис	400–500
Бег на лыжах	400–800

Если энергетический эквивалент потребляемых в течение определенного времени продуктов питания значительно превышает расход энергии за это же время, нарушается обмен веществ, появляются нежелательные последствия, в частности, ожирение. Если человек занят в основном умственным трудом и ведет малоподвижный образ жизни, высококалорийная пища для него вредна. В этом случае следует ограничить потребление высококалорийных продуктов и кроме того — «отрабатывать» лишние калории. Сделать это можно разными способами, например, так, как схематически показано на рис. 8. На этом рисунке в виде диаграммы приведены расстояния, которые надо пробежать трусцой (бег с небольшой скоростью, около 6 км/ч, с затратой энергии примерно 80 ккал на 1 км пути), чтобы «отработать» энергию, полученную при съедании 100 г продукта, указанного в левой части рисунка.

Если калорийность пищи не покрывает расходов энергии, человек начинает худеть: энергия все равно потребляется для обеспечения жиз-

недеятельности организма, а на выработку энергии расходуются накопленные ранее запасы.

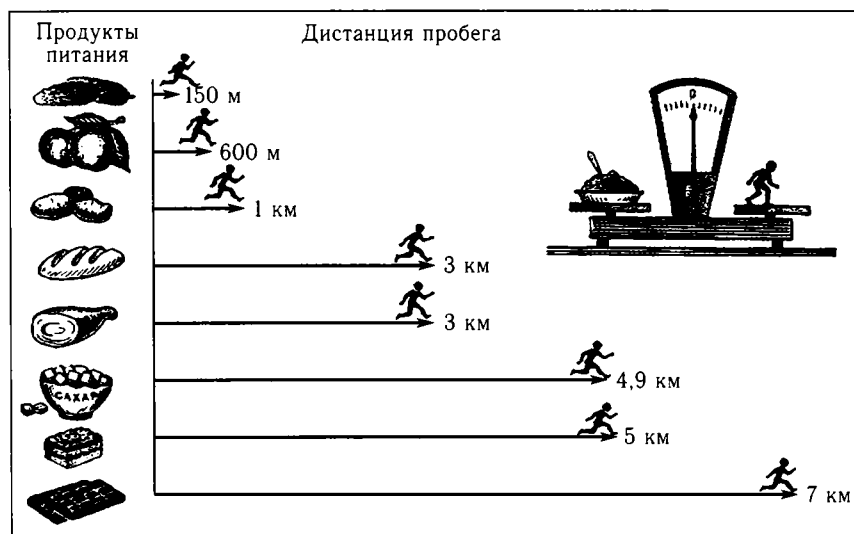


Рис. 8. Калорийность некоторых пищевых продуктов, представленная в виде их «энергетического эквивалента»

Используя приведенные данные, нетрудно подсчитать, например, какова должна быть калорийность суточного рациона при 8-часовом рабочем дне при легкой и тяжелой работе. Мощность тепловыделения организма взрослого человека при легкой физической работе составляет около 170 Вт, а при тяжелой работе — более 300 Вт. Очевидно, что следует сделать поправку на то, что не все рабочее время человек трудится без остановки.

В заключение этого раздела следует заметить, что, кроме калорийности, очень важна и качественная сторона питания, т. е. правильное соотношение в пище белков, жиров, углеводов, а также минеральных веществ, витаминов, микроэлементов. Наиболее полезно питание с невысокой калорийностью, но с наличием всех необходимых компонентов.

## § 7. ПОЧЕМУ ИДУТ ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Обсуждая теплотворную способность различных видов топлива, энергетическую ценность продуктов питания, мы рассматривали экзотермические химические реакции. Когда-то полагали, что их движущая сила — стремление системы к состоянию с наименьшей химиче-

ской энергией. Действительно, в любой экзотермической реакции запас химической энергии у продуктов меньше, чем у исходных веществ. Аналогично и камень у подножия горы имеет меньшую энергию, чем на ее вершине. Используя эту механическую аналогию, французский химик Марселен Бертло и датский физикохимик Юлиус Томсен сформулировали такой принцип: если химическая реакция может идти в разных направлениях, то она «выбирает» такое из них, где выделяется наибольшее количество энергии (как правило, в виде теплоты). С точки зрения «здравого смысла» этот принцип не вызывал возражений. Однако впоследствии стало очевидным, что он ошибочен! Например, смесь азота и кислорода при высокой температуре «выбирает» наименее выгодный с точки зрения энергии путь — превращение в NO. Более того, фактически все эндотермические реакции противоречат принципу движения системы в сторону уменьшения химической энергии. Как мы видели, многие процессы растворения солей в воде также являются эндотермическими. Почему же они идут?

Снова вернемся к нашей механической аналогии и подумаем над таким вопросом: можно ли повернуть вспять процесс самопроизвольного скатывания камня с горы? Ответ очевиден — это невозможно: горячий камень не может покатиться в гору за счет понижения своей температуры (хотя такой процесс и не противоречил бы закону сохранения энергии!). Если тепловую энергию горячего камня использовать для работы некоего механизма, преобразующего тепловую энергию в механическую, то такой механизм, пожалуй, смог бы сдвинуть камень с места, но никогда не смог бы поднять его на вершину (КПД тепловой машины, с передачей теплоты от горячего тела с температурой  $T_1$  к холодному телу с температурой  $T_2$ , как это показал еще Карно, не может превышать значения  $(T_1 - T_2)/T_1$ , а исключительно низкая эффективность использования тепловой энергии горячего пара снизит КПД еще во много раз).

Приведенное рассуждение справедливо и для многих химических процессов. Например, дрова в печке, реагируя с кислородом воздуха, самопроизвольно превращаются в углекислый газ и пары воды с выделением энергии в окружающую среду. А вот обратное самопроизвольное превращение с использованием тепловой энергии окружения невозможно: вода и углекислый газ не могут превратиться в древесину. Так же и продукты реакции «сожженного» в организме сахара —  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  не могут самопроизвольно превратиться в исходные молекулы сахарозы. Тем не менее, существует множество эндотермических реакций, в ходе которых смесь химических соединений забирает тепловую энергию из окружающей среды и превращает ее в химическую энергию, запасаемую продуктами реакции. Таким образом, химическая энергия продуктов реакции оказывается выше, чем у исходных



веществ. Разница в энергиях точно равна тепловой энергии, забранной из окружающей среды (предполагается, что в ходе реакции, помимо химического превращения, не совершается никакой работы). Как мы видели, при растворении некоторых солей также происходит «перенос» тепловой энергии из окружения в систему соль — вода, в результате чего температура понижается. В каких же случаях возможны такие процессы, например, превращение тепловой энергии в химическую, в энергию химических связей?

Здесь уже трудно найти чисто механическую аналогию. Для химических процессов изменение внутренней энергии системы уже не является тем критерием, по которому можно судить, возможна данная реакция или нет. Здесь необходимо рассматривать, помимо энергетического, также еще один фактор — изменение энтропии. Это слово придумал в 1865 г. один из создателей термодинамики немецкий физик Рудольф Клаузиус — по аналогии со словом «энергия». В обоих словах — греческие корни: в «энергии» — *ergon* (действие, работа), в «энтропии» — *trope* (поворот, превращение). Энтропия  $S$  измеряется в тех же единицах, что и теплоемкость тел, т. е. в Дж/(моль · К). Раньше, при использовании калории в качестве единицы энергии, энтропию измеряли в так называемых «энтропийных единицах», размерность которых кал/(моль · К).

Любая система имеет тенденцию самопроизвольного перехода к наиболее хаотичному, наиболее беспорядочному состоянию. Проявляется эта тенденция тем сильнее, чем больше «предметов» (а в химических превращениях — частиц) содержит система. Некоторую аналогию проявления этой тенденции легко можно наблюдать даже на своем рабочем месте, если не затрачивать ежедневно усилия для приведения вещей в порядок (ведь для того, чтобы положить вещь на место, нужно затратить больше усилий, чем для того, чтобы попросту кинуть ее куда придется). В химических же реакциях участвует огромное число частиц, которые к тому же всегда находятся в непрерывном тепловом движении, поэтому стремление к самопроизвольному увеличению беспорядка в них очень велико. Это стремление увеличивается с повышением температуры, так как при этом увеличивается интенсивность теплового движения частиц.

Аналогия с рабочим столом для пояснения энтропийного фактора не вполне корректна (хотя и наглядна). Предметов, которые могут привести к беспорядку на рабочем месте, очень мало по сравнению с мириадами атомов, ионов, молекул даже в крошечной крупинке вещества, едва видимой глазом. А главное — макроскопические предметы не обладают собственным тепловым движением, не могут самопроизвольно непрерывно перемещаться с места на место — в отличие от молекул, которые хаотично движутся. Поэтому лучшей аналогией будет

такая. Представим себе бесконечную ровную поверхность со множеством стальных шариков. Специальный механизм непрерывно встряхивает поверхность, заставляя шарики двигаться — эта тряска будет аналогией теплового движения. Если на поверхности имеются лунки, то шарик окажется «выгоднее» оказаться на дне такой лунки, чем на поверхности, причем чем лунка глубже, тем более вероятно нахождение в ней шарика (из глубокой лунки труднее выскочить, чем из мелкой). Пусть теперь на каждую глубокую лунку приходится много сотен или даже тысяч мелких, а «температура» поверхности такова, что шарик, попавший даже в глубокую лунку, может со временем из нее выскочить. В таком случае подсчет шариков в любой момент времени покажет, что в мелких лунках в сумме находится больше шариков, чем в глубоких: большее число мелких лунок, в которые могут попасть шарики (энтропийный фактор) оказывается более существенным фактором, чем глубина лунок (энергетический фактор). Обратите внимание на очень важную роль «температуры»: только достаточно сильная тряска способна более или менее равномерно распределить шарики по лункам, независимо от их глубины. Если же тряска окажется слабой (низкая «температура»), способной выбрасывать шарики только из мелких лунок, то со временем почти все шарики скатятся в глубокие лунки, хотя таких лунок и немного. Так и в химических реакциях: чем ниже температура, тем больше роль энергетического фактора, тогда как при высоких температурах резко возрастает роль энтропийного фактора.

Одна из формулировок второго закона термодинамики гласит: энтропия изолированной системы, т. е. системы, которая не обменивается с окружением ни веществом, ни энергией, может только увеличиваться. Энтропия — мера беспорядочного движения атомов и молекул. Она равна нулю в идеально построенном кристалле при абсолютном нуле (когда все атомы выстроены в идеальном порядке и могут совершать только так называемые нулевые квантовые колебания) и при отсутствии поверхности раздела кристалла с окружающей средой. Этот постулат, сформулированный немецким физикохимиком Вальтером Нернстом, называют также третьим началом термодинамики.

С повышением температуры в кристалле начинают проявляться и все более усиливаться беспорядочные колебания атомов (молекул, ионов) в кристаллической решетке, начинаются даже их отдельные перемещения из одного узла решетки в другой. Чем выше температура, тем больше беспорядка в кристалле, значит, его энтропия увеличивается. Особенно резко, скачком, энтропия увеличивается в момент плавления при переходе от твердого тела к жидкости, и в еще большей степени — в момент испарения, при переходе от жидкости к газу. В газах — наибольший беспорядок во взаимном расположении молекул относительно

друг друга, поэтому энтропия газов значительно превышает энтропию твердых и жидких тел. С повышением температуры усиливаются также различные колебательные и вращательные движения в молекулах, что также ведет к росту энтропии, хотя этот рост значительно слабее по сравнению с увеличением энтропии в ходе плавления и испарения. На рис. 9 показано, как меняется энтропия моля воды при повышении температуры от 0 до 700 К. Самые сильные изменения происходят в точках фазовых переходов.

Третье начало термодинамики, установившее для энтропии «нулевую точку отсчета», позволяет рассчитывать методами статистической термодинамики абсолютную энтропию химических соединений. (Напомним, что для энтальпии известно только ее изменение.) Если для какого-либо химического соединения известны теплоемкости вещества в кристаллическом ( $C_{кр}$ ), жидком ( $C_{ж}$ ) и газообразном состоянии ( $C_{г}$ ), зависимость этих теплоемкостей от температуры, а также изменение энтальпии при плавлении вещества ( $\Delta H_{пл}^{\circ}$ ) и при его испарении ( $\Delta H_{исп}^{\circ}$ ), то можно рассчитать абсолютную энтропию газа при температуре  $T$ , суммируя изменения энтропии на каждом этапе:

$$S_T^{\circ} = \int_0^{T_{пл}} \frac{C(T_{ж})}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}^{\circ}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C(T_{ж})}{T} dT + \frac{\Delta H_{исп}^{\circ}}{T_{исп}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C(T_{г})}{T} dT.$$

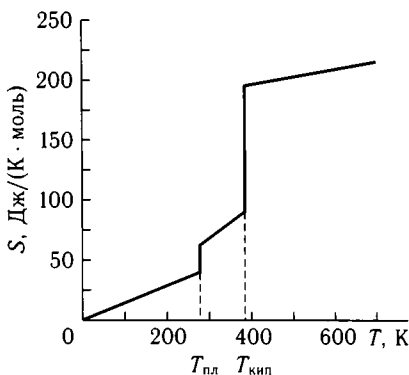


Рис. 9. Изменение энтропии воды в зависимости от температуры

В качестве примера приведем результаты подобного расчета для стандартной энтропии газообразного сернистого газа — диоксида серы  $SO_2$  при температуре 25°C (298 К):

Процесс	Изменение энтропии, Дж/(моль · К)
Нагревание кристалла от 0 К до плавления (–75,5°C)	85,44
Плавление при 197,64 К ( $\Delta H_{пл}^{\circ} = 74,01$ кДж/моль)	37,45
Нагревание жидкости до кипения (–10,1°C)	24,94
Кипение жидкости при 263,08 К ( $\Delta H_{кип}^{\circ} = 24,94$ кДж/моль)	94,81
Нагревание газа до 25°C	5,23
Суммарное увеличение энтропии	247,87

Изменение энтропии, хотя и небольшое, происходит также при фазовых переходах в твердых телах. Например, переход при  $95,4^{\circ}\text{C}$  одной кристаллической модификации серы — ромбической в другую — моноклинную, сопровождается увеличением энтропии на  $0,7 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ .

Итак, всеми процессами в изолированных системах управляет энтропия: самопроизвольные (т. е. без внешних воздействий) процессы идут только в направлении увеличения энтропии. Энергия же только переходит (в том или ином виде) от одной системы к другой без изменения общего ее количества. Так, в экзотермических процессах энергия системы понижается, но ровно настолько же повышается энергия окружения. В эндотермических процессах все происходит в обратном направлении: тепловая энергия из «внешней среды» переходит в химическую энергию реагентов. В результате запас энергии в продуктах реакции будет больше энергии, запасенной в исходных веществах. При этом общее количество энергии, в соответствии с первым законом термодинамики, остается постоянным. И только общее количество энтропии во всех этих процессах увеличивается. Следовательно, самопроизвольно в колбе будет идти только такая реакция, которая сопровождается суммарным увеличением энтропии как содержимого колбы, так и ее окружения.

Однако намного удобнее рассматривать не изменение энтропии и самой системы, и ее окружения, а иметь дело только с реагирующей системой. В таком случае нагляднее считать, что самопроизвольному протеканию реакции способствует как увеличение энтропии химической системы, так и понижение ее энергии в экзотермическом процессе (последнее как раз и приводит к увеличению энтропии окружения).

Теперь понятно, почему могут самопроизвольно идти эндотермические реакции. В ходе этих реакций наблюдается достаточно сильный рост энтропии, например, образуются газообразные продукты из жидких или твердых реагентов или же происходит увеличение числа газообразных частиц. Как мы видели на примере воды (рис. 9) и диоксида серы (табличка), образование одного моля газа из жидкости сопровождается самым сильным изменением энтропии, порядка  $100 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ . Примерно так же увеличивается энтропия, когда из одного газообразного вещества образуются два. В эндотермической реакции  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$  из одного моля кристаллического карбоната кальция (100 г) образуется 1 моль также кристаллического соединения — оксида кальция  $\text{CaO}$  и 1 моль газообразного углекислого газа. Стандартное изменение энтропии при  $25^{\circ}\text{C}$  составляет  $81 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ . В эндотермической реакции разложения аммиака  $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$  на каждые две исчезнувшие молекулы газообразного соединения образуются четыре молекулы газов, что приводит к значительному увеличению энтро-



пии:  $198,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ . Наконец, эндотермический процесс кипения воды «невыгоден» с энергетической точки зрения, поскольку внутренняя энергия паров воды выше, чем жидкости, но «выгоден» с точки зрения увеличения энтропии при переходе жидкости в пар. При температуре  $100^\circ\text{C}$  энтропийный фактор «перетягивает» энергетический — вода начинает кипеть; увеличение энтропии в этом процессе составляет  $118,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .

Таким образом, для предсказания термодинамической возможности реакции удобно условно оперировать двумя факторами: «стремлением» к уменьшению химической энергии системы с выделением теплоты и ее «стремлением» к максимальному беспорядку, хаосу, т. е. к увеличению энтропии. Выражать количественно изменение химической энергии системы мы уже умеем: это изменение есть не что иное как тепловой эффект реакции, который измеряется в джоулях (или килоджоулях) на моль вещества. Поскольку есть возможность (расчетная или экспериментальная) определения абсолютной энтропии различных химических соединений при разных температурах, возможен также расчет изменения энтропии при протекании конкретной химической реакции аналогично тому, как это делается для теплового эффекта реакции. В результате появляется возможность предсказать направление химической реакции.

Суть такого предсказания сводится к следующему. Сначала для данной реакции определяют изменение энтропии  $\Delta S_{\text{реак}}^\circ$  в стандартных условиях. Для этого, используя табличные данные, подсчитывают суммарную энтропию всех продуктов реакции и из полученного значения вычитают суммарную энтропию всех исходных веществ в стандартных состояниях (с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции). Знак получившейся величины  $\Delta S_{\text{реак}}^\circ$  показывает, увеличивается или уменьшается энтропия при протекании данной химической реакции.

Изменение энтропии благоприятствует тем реакциям, для которых  $\Delta S_{\text{реак}}^\circ > 0$ . И чем выше температура, тем больше роль энтропии. Если умножить рассчитанное таким образом значение  $\Delta S_{\text{реак}}^\circ$  на температуру процесса  $T$ , получим величину  $T\Delta S_{\text{реак}}^\circ$ , выраженную в единицах энергии, как и тепловой эффект реакции  $\Delta H_{\text{реак}}^\circ$ . Эту величину иногда называют энтропийным фактором. Остается сравнить обе движущие силы процесса — энергетическую  $\Delta H_{\text{реак}}^\circ$  и энтропийную  $T\Delta S_{\text{реак}}^\circ$ . Здесь могут встретиться разные случаи. Например, если энтальпия не изменяется (термонеutralный процесс,  $\Delta H_{\text{реак}}^\circ = 0$ ), возможность протекания реакции будет определяться только энтропийным фактором: при  $\Delta S_{\text{реак}}^\circ > 0$  реакция возможна, а если  $\Delta S_{\text{реак}}^\circ < 0$ , реакция невозможна. Если же не меняется энтропия, т. е.  $\Delta S = 0$  (или же температу-

ра достаточно низка, так что произведение  $T\Delta S_{\text{реак}}$  близко к нулю), возможность протекания реакции определяется только энергетическим фактором. При этом возможными оказываются только экзотермические реакции, для которых энергия уменьшается ( $\Delta H < 0$ ).

А что получится, если одновременно изменяются и энергия системы, и ее энтропия, как это чаще всего и бывает в различных процессах?

Если энергия увеличивается, что «невыгодно» для системы, а энтропия уменьшается, что для нее тоже «невыгодно», то тут все ясно: такая реакция термодинамически запрещена и самопроизвольно (т. е. используя только приток тепловой энергии из окружающей среды) идти не может. В противоположном случае, когда оба фактора благоприятствуют реакции, т. е.  $\Delta H_{\text{реак}} < 0$  и  $\Delta S_{\text{реак}} > 0$ , тоже все ясно: такая реакция возможна (вернее, разрешена термодинамически). А если эти факторы действуют «в разные стороны»? Тут уже все будет определяться тем, «кто кого перетянет», т. е. относительным вкладом каждого из этих факторов. И здесь очень важным оказывается то обстоятельство, что энергетический фактор от температуры зависит слабо (для приближенных расчетов эту зависимость можно не учитывать), тогда как энтропийный фактор  $T\Delta S_{\text{реак}}$  прямо пропорционален температуре. Поэтому чем выше температура, при которой проводится реакция, тем большее значение будет иметь энтропийный фактор по сравнению с энергетическим.

Например, экзотермическая реакция ( $\Delta H_{\text{реак}} < 0$ ) при неблагоприятном энтропийном факторе ( $\Delta S_{\text{реак}} < 0$ ) термодинамически разрешена при низких температурах, когда по абсолютному значению  $\Delta H > T\Delta S$ , но при повышении температуры такая реакция прекратится, так как энтропийный фактор «перетянет» энергетический. И наоборот, эндотермическая реакция ( $\Delta H_{\text{реак}} > 0$ ) с благоприятным энтропийным фактором ( $\Delta S_{\text{реак}} > 0$ ) при низких температурах может быть термодинамически запрещенной, однако при достаточном повышении температуры энтропийный фактор «перетянет» энергетический и реакция станет возможной. Именно этим объясняется тот факт, что большинство эндотермических реакций протекает при высоких температурах.

Итак, имеем всего четыре варианта различных сочетаний знаков энергетического и энтропийного факторов:

Знак $\Delta H_{\text{реак}}$	Знак $\Delta S_{\text{реак}}$	Разрешена ли реакция
+	—	Нет
—	+	Да
—	—	Зависит от абсолютных
+	+	значений $\Delta H_{\text{реак}}$ и $T\Delta S_{\text{реак}}$

Эта табличка наглядна, но пользоваться ею не очень удобно. Практически для предсказания термодинамической возможности реакции используют разность между энергетическим и энтропийным факторами:  $\Delta G_{\text{реак}} = \Delta H_{\text{реак}} - T\Delta S_{\text{реак}}$ . Функция  $G$  носит название энергии Гиббса. Знак изменения этой функции и определяет возможность самопроизвольного протекания реакции между веществами: реакция возможна, если энергия Гиббса уменьшается ( $\Delta G_{\text{реак}} < 0$ ) и невозможна, если она увеличивается ( $\Delta G_{\text{реак}} > 0$ ). Пользуясь табличными значениями  $\Delta_f H$  и  $S$  исходных веществ и продуктов реакции (их обычно приводят для стандартных состояний), легко рассчитать  $\Delta G^\circ$  для реакции, в которой все вещества находятся в стандартном состоянии (о расчете  $\Delta G$  для случая, когда участники реакции находятся не в стандартных состояниях, рассказывается в следующем параграфе). Следует особо подчеркнуть, что указанный критерий применим только в отсутствие внешних воздействий (кроме теплового) на реагенты.

Более строгое введение функции Гиббса состоит в следующем.

Как указывалось выше, возможность осуществления того или иного процесса, в том числе химической реакции, определяется увеличением суммарной энтропии самой системы и ее окружения. То есть должно выполняться неравенство  $\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S_{\text{системы}} + \Delta S_{\text{окружения}} > 0$ . Если это условие выполняется, реакция будет идти самопроизвольно. Значение  $\Delta S_{\text{системы}}$  мы можем рассчитать по таблицам, но как узнать, чему равно  $\Delta S_{\text{окружения}}$ ? Эта величина определяется переносом тепла от системы в окружение (или обратно, в зависимости от знака этой величины). В курсах термодинамики доказывается, что  $\Delta S_{\text{окружения}} = -\Delta H_{\text{системы}}/T$ .

Интуитивно понятно, что изменение энтропии окружения должно обратным образом зависеть от его температуры. Действительно, если температура окружения очень низкая (например, 100 К), то передача ему 10 Дж тепловой энергии намного сильнее изменит беспорядок (увеличит энтропию), чем передача тех же 10 Дж при температуре окружения 1000 К.

Рассчитаем, например, изменение энтропии окружения для реакции окисления (ржавления) железа, которую упрощенно можно записать в виде  $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Для этой реакции  $\Delta H = -1642,6$  кДж, и при  $25^\circ\text{C}$   $\Delta S_{\text{окружения}} = -\Delta H_{\text{системы}}/T = 5,61$  кДж/К = 5610 Дж/К. Приведенная реакция сопровождается сильным уменьшением энтропии (исчезают три молекулы в газовой фазе):  $\Delta S_{\text{системы}} = -543,8$  Дж/К, откуда общее изменение энтропии системы и ее окружения  $\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S_{\text{системы}} + \Delta S_{\text{окружения}} = -543,8 + 5610 = +5066$  Дж/К, значит, реакция ржавления может идти самопроизвольно, что и наблюдается повсеместно.

Однако намного удобнее не рассчитывать изменение энтропии окружения, а иметь дело только с реагирующей системой. Для этого введем

понятие энергии Гиббса, соединяя уравнения для изменения энтропии и энтальпии в одну функцию:

$$\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S_{\text{системы}} + \Delta S_{\text{окружения}},$$
$$\Delta S_{\text{окружения}} = -\frac{\Delta H_{\text{системы}}}{T},$$

откуда критерий самопроизвольного осуществления реакции (суммарная энтропия системы и окружения должна увеличиваться) запишется в виде

$$\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S_{\text{системы}} - \frac{\Delta H_{\text{системы}}}{T} > 0.$$

Умножая все члены этого уравнения на  $-T$ , получаем

$$-T\Delta S_{\text{общ}} = -T\Delta S_{\text{системы}} + \Delta H_{\text{системы}} = \Delta H_{\text{системы}} - T\Delta S_{\text{системы}} < 0.$$

Теперь справа — только термодинамические функции самой системы, и мы можем опустить индексы:  $-T\Delta S_{\text{общ}} = \Delta H - T\Delta S$ . Назовем первый член ( $-T\Delta S_{\text{общ}}$ ) изменением энергии Гиббса системы  $\Delta G$ , тогда  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Для самопроизвольной реакции общее изменение энтропии должно быть положительным, поэтому величина  $\Delta G = T\Delta S_{\text{общ}}$  должна быть отрицательной. Значит, в самопроизвольных реакциях энергия Гиббса системы уменьшается, что совпадает с изложенным ранее.

Приведем примеры использования указанного критерия.

**Пример 1.** Реакция разложения нитрата аммония (аммиачной селитры)  $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г}) + 0,5\text{O}_2$  сильно экзотермична: для нее  $\Delta H^\circ = -118,6$  кДж/моль. В то же время она сопровождается огромным увеличением энтропии:  $\Delta S^\circ = +520,9$  Дж/(моль · К). Поэтому можно ожидать самопроизвольного разложения этого вещества с большим выделением энергии. Первый широко известный случай такого разложения в огромных масштабах произошел в 1921 г. в Германии на складе химического завода в Оппау. При попытке раздробить небольшими зарядами динамита слежавшуюся массу удобрения — смеси нитрата и сульфата аммония эта масса взорвалась; в результате погибло около 600 человек, были разрушены десятки зданий.

**Пример 2.** Реакция перехода кислорода в озон  $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$  сильно эндотермическая:  $\Delta H^\circ = +284$  кДж. Энтропия при этом уменьшается (из трех молекул в газовой фазе образуются две), поэтому самопроизвольно кислород перейти в озон не может ни при каких температурах. Для получения озона из кислорода необходимо затратить энергию, отличную от тепловой, например, энергию электрического разряда. Так, запах озона ощущается после грозы, при работе электростатической

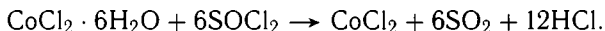
машины и т. д. Или это может быть энергия ультрафиолетового излучения: озон пахнет около ртутно-кварцевых ламп, которые используются в поликлиниках и больницах для дезинфекции воздуха и в лечебных целях; озон образуется в верхних слоях атмосферы под действием ультрафиолетового излучения Солнца. Энергия жесткого УФ-излучения достаточна для разрыва связи в молекуле кислорода:  $O_2 \rightarrow 2O$ , а атомы кислорода, присоединяясь к молекулам  $O_2$ , образуют молекулы озона:  $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$  (третья частица  $M$  необходима для стабилизации молекулы озона). Последняя реакция тоже невыгодна энтропийно: при 298 К  $\Delta S^\circ = -127,2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ , но выгодна энергетически: при 298 К  $\Delta H^\circ = -106,6 \text{ кДж}/\text{моль}$ . Изменение энергии Гиббса для нее при той же температуре  $\Delta G^\circ = -106,8 \text{ кДж}/\text{моль}$ , и реакция идет самопроизвольно.

**Пример 3.** Рассмотрим теперь реакцию восстановления паров воды углем:  $C + H_2O(g) \rightarrow CO + H_2$ . Эта реакция (ее используют в промышленности для получения газообразного топлива) является эндотермической, т. е. энергетически невыгодной: для нее  $\Delta H^\circ = +132 \text{ кДж}/\text{моль}$ . А с точки зрения изменения энтропии? В ходе реакции кристаллический углерод с упорядоченным расположением атомов переходит в газообразный продукт  $CO$ , что сопровождается сильным увеличением энтропии. Превращение же одного газообразного вещества ( $H_2O$ ) в другое ( $H_2$ ) слабо сказывается на изменении энтропии. В результате суммарное изменение энтропии в этой реакции (оно определяется по справочным таблицам так же, как и величина  $\Delta H^\circ$ ) имеет большое положительное значение:  $\Delta S_{\text{реак}}^\circ = +134 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .

Итак, в этой реакции энергетический фактор препятствует реакции, а энтропийный ей способствует. Какой же из них сильнее? Все зависит от температуры, при которой проводят реакцию. Например, при комнатной температуре  $T\Delta S_{\text{реак}}^\circ = 39260 \text{ Дж}/\text{моль} = 39 \text{ кДж}/\text{моль}$ , что значительно меньше энергетического фактора. Соответственно, получаем  $\Delta G_{\text{реак}}^\circ = 132 - 39 = 93 \text{ кДж}/\text{моль} > 0$ , так что реакция невозможна (все знают, что уголь с водой не реагирует). Значит, надо повышать температуру, чтобы увеличивать вклад выгодного энтропийного фактора. При температуре 1000 К (около 730°C) энтропийный фактор перекроет энергетический:  $T\Delta S_{\text{реак}}^\circ = 134 \text{ кДж}/\text{моль}$ , соответственно  $\Delta G_{\text{реак}}^\circ = 132 - 134 = -2 \text{ кДж}/\text{моль} < 0$ , так что реакция разрешена.

Приведенный пример иллюстрирует общее правило: если эндотермическая реакция сопровождается увеличением энтропии, то такую реакцию можно заставить идти, повысив в достаточной степени температуру. Температура должна быть такой, чтобы выполнялось условие  $T\Delta S_{\text{реак}} > \Delta H_{\text{реак}}$  или  $\Delta G_{\text{реак}} < 0$ .

**Пример 4.** Чтобы сильно эндотермическая реакция пошла уже при комнатной температуре, она должна сопровождаться очень большим увеличением энтропии: ведь необходимо, чтобы произведение  $T\Delta S_{\text{реак}}$  превысило значение  $\Delta H_{\text{реак}}$  уже при 293 К. Примером такой реакции может служить описанный ранее «химический холодильник»:



Эта реакция идет с частичным разрушением кристаллической решетки  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (реагируют включенные в решетку молекулы воды), что требует очень большой затраты энергии — реакция сильно эндотермична:  $\Delta H_{\text{реак}}^\circ = +430$  кДж на 1 моль  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В то же время молекулы воды, находящиеся в высокоупорядоченном состоянии в кристаллической решетке соли (каждая молекула воды занимает там строго свое, отведенное ей место), переходят в газообразные продукты. Одновременно жидкий тионилхлорид также превращается в газообразные вещества. Всего на 1 моль  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  образуется 18 моль газообразных продуктов, в которых молекулы  $\text{HCl}$  и  $\text{SO}_2$  беспорядочно перемешаны. В результате эта реакция сопровождается громадным (и очень редким для химических процессов) увеличением энтропии — более 2100 Дж/(моль · К) в расчете на 1 моль хлорида кобальта. Не удивительно, что энтропийный фактор  $T\Delta S_{\text{реак}}$  легко перекрывает проигрыш в энергии уже при комнатной температуре. Нетрудно оценить, используя приведенные значения  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  для этой реакции, минимальную температуру, которую теоретически может дать этот «химический холодильник».

Примером «нехимических» эндотермических процессов, идущих при обычных температурах, могут служить рассмотренные ранее процессы, наблюдающиеся при растворении некоторых солей, например, нитрата аммония, в воде, когда температура раствора понижается. При растворении кристаллического вещества всегда происходит сильное увеличение энтропии системы, поскольку исчезает строгий порядок в кристалле, а в растворе ионы движутся довольно хаотично, неупорядоченно. Именно этот фактор энтропии «помогает» растворению кристаллов нитрата аммония. Образование гидратных оболочек, конечно, сопровождается уменьшением энтропии воды (ее молекулы в этих оболочках более упорядочены), однако это уменьшение энтропии значительно меньше, чем ее увеличение в результате разрушения кристаллической решетки. В результате кристаллы нитрата аммония легко растворяются, хотя этот процесс очень невыгоден энергетически.

Рассмотрим теперь очень важный вопрос: могут ли все-таки идти реакции, для которых химическая энергия повышается (эндотермические реакции), а энтропия уменьшается, т. е. реакции с увеличением

энергии Гиббса:  $\Delta G_{\text{реак}}^{\circ} > 0$ ? От ответа на этот вопрос зависит не более и не менее как возможность существования жизни на Земле: если бы такие реакции были невозможны, жизнь не могла бы возникнуть и развиваться. Действительно, все живое, от простейших растений до человека, содержит высокоорганизованную материю, которая более упорядочена по сравнению с окружающим миром. Например, белок — это длинная молекула, составленная из отдельных «кирпичиков» — аминокислот, соединенных в строго определенной последовательности. Молекулы «вещества наследственности», ДНК, тоже состоят из расположенных в строго определенной последовательности структурных единиц — нуклеотидов. Даже малые нарушения этой последовательности в молекулах белков или ДНК могут оказаться смертельными для организма или его потомства. Следовательно, синтез белка или ДНК сопровождается огромным уменьшением энтропии.

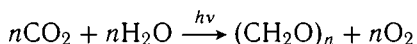
Далее, исходный «строительный материал» для роста всех растений и животных (ведь животные питаются растениями или другими животными) образуется только в растениях из простых неорганических соединений — углекислого газа, который растения поглощают из воздуха и воды и ряда питательных веществ, которые растения берут из почвы. Так, например, образуется в растениях глюкоза по суммарному уравнению  $6\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$ . Посмотрим на эту реакцию с двух точек зрения: изменения энтропии и энергии. Здесь из шести молекул газообразного  $\text{CO}_2$  и шести молекул жидкой  $\text{H}_2\text{O}$  образуются шесть молекул также газообразного кислорода и одна молекула более упорядоченного соединения — глюкозы. Значит, эта реакция сопровождается значительным уменьшением энтропии — как показывает расчет, на 259,1 Дж/(моль · К).

А с энергетической точки зрения? Ранее, при расчете стандартной теплоты образования глюкозы приводилось значение теплоты ее сгорания по реакции  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ , которая равна  $-2816$  кДж/моль. А это значит, что обратная реакция (синтез глюкозы) исключительно невыгодна энергетически: она сильно эндотермическая. В итоге для этой реакции энергия Гиббса значительно больше нуля:  $\Delta G^{\circ} \approx +2900$  кДж при  $25^{\circ}\text{C}$ .

Итак, что же получается? Продукты биосинтеза (в их числе и глюкоза) имеют больший запас энергии по сравнению с исходными веществами, а также более организованы, т.е. обладают меньшей энтропией. Значит, эти реакции невыгодны ни энергетически, ни энтропийно. Таким образом, реакции, которым мы обязаны жизнью, оказываются термодинамически запрещенными! Они действительно не могут идти самопроизвольно, путем использования только исходных реагентов и тепловой энергии. Сколько ни нагревать смесь воды и углекислого газа,

какие катализаторы ни добавлять, ни единой молекулы глюкозы не получится.

В действительности реакции синтеза, идущие в зеленых листьях растений и в зеленых водорослях, являются примером открытой системы. Источником энергии для осуществления этих реакций служит не тепловая энергия окружения, а энергия фотонов солнечного света. Энергия световых квантов в видимой области спектра намного больше тепловой энергии. Реакции, для которых необходим свет, называются реакциями фотосинтеза. Известно, что фотосинтез наиболее эффективен в красно-оранжевой области спектра, в диапазоне длин волн 600–630 нм. Этому диапазону соответствует энергия квантов 190–200 кДж/моль (формулу для пересчета длины волны в энергию квантов см. в приложении 1). Общая схема фотосинтеза — образование углеводов путем восстановления диоксида углерода с выделением кислорода:



(приведена общая формула наиболее распространенных углеводов; глюкоза соответствует  $n = 6$ ,  $h\nu$  — условное обозначение энергии световых квантов). Причем для того, чтобы при фотосинтезе поглотилась одна молекула углекислого газа и выделилась одна молекула кислорода, необходимо поглощение восьми квантов света (молекула хлорофилла работает как своеобразная светособирающая антенна).

К сожалению, реакции фотосинтеза невозможно осуществить, просто осветив смесь воды и углекислого газа даже самым ярким светом. Чтобы реакция пошла, необходимо создать специальные условия, которые имеются, например, в зеленых листьях растений: для реакции необходимо присутствие хлорофилла и множества других веществ. Процессам фотосинтеза посвящены тысячи работ многих исследователей, начиная с работы английского химика Джозефа Пристли, который в 1770 г. обнаружил, что растения выделяют кислород. В 1779 г. голландский физик и физиолог Ян Ингенхаус установил, что для выделения кислорода необходим свет, и что этот процесс идет только в зеленых частях растений. В 1782 г. швейцарский ботаник и физиолог Жан Сенебье выдвинул теорию «воздушного питания» растений и экспериментально доказал, что в листьях растений происходит разложение углекислого газа: кислород выделяется, а углерод остается в растении. В 1845 г. работавший в Швейцарии немецкий ботаник Хуго фон Моль высказал гипотезу о роли хлорофилла в процессе синтеза углеводов в растениях. Во второй половине XIX века русский биолог Климент Аркадьевич Тимирязев показал близость спектра поглощения хлорофилла со спектром действия (т. е. с эффективностью) фотосинтеза; максимальной эффективностью обладает свет в красной области спектра.

С тех пор химики детально разобрались в том, как происходит фотосинтез. В экспериментах, в частности, использовали диоксид углерода, меченный радионуклидом  $^{14}\text{C}$ . Оказалось, что восстановление  $\text{CO}_2$  и выделение  $\text{O}_2$  разделены и во времени, и в пространстве. В реакции принимают участие очень многие вещества, среди которых — аденозинтрифосфат (АТФ), никотинамидадениндинуклеотидфосфат в восстановленной форме (НАДФН), ряд фосфорилированных органических кислот, множество ферментов. За исследование биохимических превращений углекислого газа в растениях американский биохимик Мелвин Калвин был в 1961 г. удостоен Нобелевской премии по химии.

По некоторым оценкам в результате фотосинтеза общая масса органического вещества, созданного зелеными растениями за миллиарды лет, составляет 1% от массы Земли! И в настоящее время в результате фотосинтеза запасается энергия, эквивалентная десятикратному годовому ее потреблению человеком. При этом в виде органического вещества связывается из воздуха около 80 млрд тонн углерода и образуется до 100 млрд тонн целлюлозы.

Не менее интересным с точки зрения термодинамики оказывается рассмотрение синтеза биополимеров — белков, ДНК в живых организмах. Химически не очень сложно синтезировать длинную белковую молекулу, в которой друг с другом будут соединены в случайном порядке различные аминокислоты. Но такой «белок» — продукт самопроизвольной реакции — будет так же мало похож на настоящий, как случайная последовательность букв — на отрывок из «Войны и мира» Л. Н. Толстого. В природных белках звенья расположены в определенном порядке, причем в каждой белке порядок свой. Это обуславливает скручивание белка в спираль, а она, в свою очередь, «самособирается» в более сложную, так называемую третичную структуру белка. Строго упорядоченное расположение мономерных звеньев в длинных молекулах биополимеров сопровождается огромным уменьшением энтропии. Это уменьшение настолько велико, что его не компенсирует никакой выигрыш в энергии при образовании полимерной цепочки.

Как же осуществляется в организме синтез высокоорганизованных структур, например, белка или ДНК? Только на первый взгляд кажется, что эти процессы идут в нашем теле самопроизвольно. На самом деле для их осуществления необходимо одновременное протекание множества других реакций, идущих в организме совместно с синтезом биополимера. Эти реакции катализируются ферментами, при этом в целом для всех реакций в сумме  $\Delta G < 0$ . Термодинамическая разрешенность этих процессов является следствием поступления в организм с пищей разнообразных химических соединений с большим запасом энергии и сравнительно низкой энтропией. Это могут быть продукты

как животного, так и растительного происхождения, но все они образовались в конечном счете только благодаря энергии световых квантов. Травоядные животные, поедая растения, фактически используют энергию Солнца, запасенную в ходе фотосинтеза. А плотоядные и всеядные животные, включая человека, питаются растениями и другими животными, также в конечном счете используют энергию ядерных реакций, происходящих на Солнце. А энтропия системы Солнце — Земля, конечно, только увеличивается.

Итак, образование даже простейших углеводов в зеленых растениях сопровождается огромным числом «обслуживающих» этот процесс самых разнообразных реакций. Протекание одновременно нескольких реакций (их называют сопряженными) очень распространено в живой природе. При этом одни реакции, с очень большим отрицательным значением  $\Delta G$ , позволяют идти другим, с положительным  $\Delta G$ , которые самопроизвольно идти не могут. Например, для суммарного процесса окисления глюкозы кислородом в клетках при температуре тела человека энергия Гиббса отрицательна и настолько велика по абсолютной величине, что позволяет идти важнейшим реакциям синтеза белков и других структурных единиц организма.

Подведем итоги. Самопроизвольное увеличение химической энергии системы за счет тепловой энергии (т.е. протекание эндотермической реакции) возможно только при увеличении энтропии системы. Чем выше температура, тем сильнее влияние энтропийного фактора. Поэтому большинство эндотермических реакций идут лишь при высоких температурах.

Если в ходе эндотермической реакции происходит уменьшение энтропии, то такие реакции не могут идти самопроизвольно. Но их тоже можно заставить идти, если затратить дополнительную (не тепловую) энергию — это может быть световая, электрическая энергия, энергия других химических реакций. Или же эти реакции «используют» уменьшение энергии Гиббса в других реакциях, сопряженных с ними.

## **§ 8. НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИИ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ**

В предыдущем разделе был сформулирован термодинамический критерий возможности самопроизвольного протекания химической реакции: реакция может идти при отрицательном значении изменения энергии Гиббса, т.е. в сторону ее уменьшения. Однако многие реакции идут не до конца. Это значит, что если продукты этих реакций взять в «чистом виде», то они начнут между собой взаимодействовать, и реакция пойдет «в обратном порядке». Таких примеров множество.

Так, пары иода и водорода при достаточно высокой температуре частично превращаются в иодоводород:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ . Если же взять чистый газообразный иодоводород и нагреть его, он частично разложится:  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ . Можно подобрать такой состав всех трех газов и такую температуру, при которых состав смеси не будет меняться, хотя при этом будут идти обе реакции в противоположных направлениях. Но скорости этих реакций будут одинаковыми.

А вот аналогичный пример реакции, идущей в растворе: если смешать этиловый спирт и уксусную кислоту, между ними пойдет реакция с образованием сложного эфира — этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата):  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . И в этом случае реакция может идти в «обратную сторону». Кстати, такая реакция называется реакцией омыления, потому что ее с давних пор используют для гидролиза сложных эфиров глицерина и жирных кислот; реакция быстро идет в щелочной среде с образованием мыла.

Итак, многие реакции могут идти, в зависимости от условий, и в прямом, и в обратном направлении (конечно, здесь термины «прямое» и «обратное» чисто условны и зависят от позиции или желания экспериментатора). Такие реакции называются обратимыми. Возникает вопрос, как далеко может пройти та или иная реакция, и когда она остановится. Очевидно, что этот вопрос исключительно важен с практической точки зрения. Хрестоматийный пример — реакция синтеза аммиака из водорода и азота:  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ . Эта обратимая реакция интенсивно изучалась в Германии с начала XX века, поскольку речь шла о безопасности страны: из аммиака можно получить азотную кислоту, а из нее — и удобрения, и взрывчатку. И то, и другое получали из природного источника — чилийской селитры, и в случае войны этот источник стал бы недоступным (что и случилось). Поэтому нужно было выяснить, как далеко может пройти эта реакция при разных условиях, какой процент аммиака можно теоретически получить. Если бы этот вопрос не был решен немецкими химиками и инженерами накануне Первой мировой войны, мировая история могла бы пойти по-другому: взрывчатых веществ Германии хватило бы лишь на несколько месяцев боевых действий.

Качественно определить, в какую сторону сместится равновесие при изменении условий, помогает принцип Ле Шателье — Брауна (его называют также просто принципом Ле Шателье, по имени французского физикохимика Анри Луи Ле Шателье). Этот принцип гласит: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается внешнее воздействие (изменяются температура, давление или концентрация), положение равновесия смещается таким образом (в такую сторону), чтобы ослабить данное воздействие.

Кроме изменения температуры и давления, существует еще один действенный способ влиять на положение равновесия. Представим себе, что из равновесной смеси  $A + B \rightleftharpoons C + D$  мы начинаем выводить какое-либо вещество. В соответствии с принципом Ле Шателье, система тут же «отзовется» на такое воздействие: равновесие начнет смещаться так, чтобы скомпенсировать потерю данного вещества. Например, если из зоны реакции выводить вещество  $C$  или  $D$  (или оба сразу), равновесие будет смещаться вправо, а если выводить вещества  $A$  или  $B$  — влево. Введение какого-либо вещества в систему также будет смещать равновесие, но уже в другую сторону.

Рассмотрим применение принципа Ле Шателье на ряде примеров.

**Пример 1.** Испарение льда при минусовых температурах — процесс эндотермический, т. е. требующий затрат энергии. Обратный процесс — конденсация водяного пара в лед идет с выделением тепловой энергии. Следовательно, чем ближе температура к нулевой, тем сильнее равновесие будет сдвигаться в сторону испарения льда. Это в закрытом сосуде. А когда выстиранное белье сохнет на морозе, сдвигу равновесия в сторону испарения с него льда способствует удаление водяного пара в атмосферу.

**Пример 2.** Хорошо известно, что механическая энергия легко переходит в тепловую. Например, если резко растянуть резиновую ленту, она слегка нагреется; в этом можно убедиться, если коснуться ленты губами (лента, конечно, должна быть чистой). Если через небольшое время, когда лента снова примет комнатную температуру, так же резко снять нагрузку, температура ленты упадет ниже комнатной. А теперь, используя эти факты и руководствуясь принципом Ле Шателье, можно ответить на такой вопрос: что будет с резиновой лентой, если снизу к ней подвесить тяжелый груз, а потом нагреть горячим воздухом (например, с помощью фена)? Ответ довольно неожиданный: при нагревании резина начнет... сокращаться (эффект Гуха–Джоуля). Однако именно такое поведение приводит к «ослаблению» внешнего фактора, т. е. к нагреванию ленты.

**Пример 3.** В плотно закрытом сосуде с водой и сернистым газом устанавливается равновесие:  $H_2O + SO_2 \rightleftharpoons H_2SO_3$ . (Сернистым газом часто пастеризуют недорогие сухие вина.) Если сосуд открыть, сернистый газ постепенно начнет уходить из сосуда и больше не сможет участвовать в реакции — равновесие начнет смещаться влево, вплоть до полного разложения сернистой кислоты. Аналогичный процесс мы наблюдаем каждый раз, когда открываем бутылку с шампанским или газированной минеральной водой: равновесие  $H_2O + CO_2 (г) \rightleftharpoons H_2CO_3$  по мере улетучивания  $CO_2$  смещается влево.



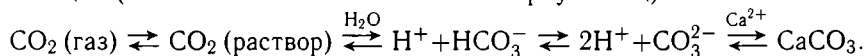
Если шампанское предварительно поставить в холодильник, равновесие сместится вправо, в сторону экзотермического процесса. В результате давление газа под пробкой уменьшится, открывать холодную бутылку будет безопасно. И наоборот, если бутылка будет теплой, равновесие сместится влево, так что при неаккуратном открытии бутылки большое давление углекислого газа выплеснет часть вина (или даже почти все вино) наружу.

А что будет, если закупоренную бутылку с газированной минеральной водой или с шампанским тряхнуть? Если температура жидкости не меняется, давление газа над ней тоже не должно меняться, поскольку равновесие зависит только от температуры. Однако известно, что если перед откупориванием шампанского бутылку сильно потрясти, из горлышка может хлынуть газированная струя. В чем тут дело? Давление углекислого газа в бутылке при встряхивании не меняется, однако тут вмешивается кинетический фактор: скорость выделения растворенного  $\text{CO}_2$  из открытой бутылки резко ускоряется. Это связано с тем, что энергичное встряхивание создает в жидкости так называемые центры нуклеации, сильно ускоряющие выделение растворенного газа при резком снижении давления. Практические рекомендации из сказанного очевидны.

**Пример 4.** Чувствительной аналитической реакцией на ионы железа (III) в бесцветном растворе является интенсивное красное окрашивание раствора при введении в него также бесцветного тиоцианата (роданида) калия или аммония. Появление окраски объясняется образованием различных комплексных роданидов железа; условно реакцию можно записать в виде  $\text{FeCl}_3 + 3\text{KSCN} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{KCl}$ . Если в очень разбавленный раствор соли железа внести также разбавленный раствор роданида, образуется интенсивно-красный раствор. Если к такому раствору добавить соль железа или роданид, окраска резко усилится из-за смещения равновесия вправо. Если же всыпать в раствор бесцветные кристаллы хлорида калия и раствор перемешать, окраска будет постепенно ослабевать — равновесие в данном случае сдвигается влево.

**Пример 5.** Вывод реагента из системы возможен не только при образовании газообразных веществ, но и путем связывания того или иного реагента с образованием нерастворимого соединения, выпадающего в осадок. Например, если в равновесную смесь воды и  $\text{CO}_2$  ввести растворимую соль кальция (или магния), то она будет образовывать осадок  $\text{CaCO}_3$  (или  $\text{MgCO}_3$ ), реагируя с угольной кислотой; равновесие будет смещаться в сторону уменьшения концентрации  $\text{CO}_2$  в растворе. Именно так из морской воды образуются мощные отложения карбонатных кальциевых и магниевых пород.

А вот несколько неожиданный пример того же равновесия, но в других условиях. Писатель Илья Ильф в своих записных книжках приводит «интересный вопрос», который мог бы задать маме маленький мальчик жарким летом: «А курица потеет?». Мама, вероятно, знала ответ: куры потеть не могут. Поэтому в сильную жару они тяжело и часто дышат, отводя излишек тепловой энергии (так же поступают и собаки). Этот, на первый взгляд, частный вопрос из жизни кур ведет к серьезным экономическим потерям: в жару куры несут яйца с более тонкой скорлупой, которые легко бьются. Чтобы понять, при чем тут принцип Ле Шателье, рассмотрим систему равновесий в организме несушек, в результате которых углекислый газ воздуха переходит в карбонат кальция (из него в основном и состоит скорлупа яиц):



Когда курица часто дышит, первое равновесие нарушается из-за повышенного выделения углекислого газа из крови через легкие в атмосферу. В результате вся система равновесий сдвигается влево, так что часть карбоната кальция из формирующегося яйца переходит обратно в раствор, и скорлупа получается тоньше обычной. Дж. А. Маккей из Давидсона (штат Сев. Каролина, США), из статьи которого взят этот пример, предлагает простое решение проблемы: в жаркую погоду давать курам пить газированную воду — тогда равновесие начнет смещаться вправо, а яйца станут крепче. Заканчивается же статья весьма любопытно: автор считает, что вопрос о курице и яйце является, вообще говоря, философским, однако он убежден в том, что принцип Ле Шателье, без сомнения, появился во Вселенной раньше и курицы, и яйца. И с этим нельзя не согласиться.

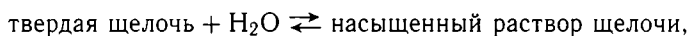
**Пример 6.** Реакция окисления сернистого газа кислородом воздуха  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 (\text{г})$  имеет большое практическое значение и проводится в гигантских масштабах: именно так из диоксида серы  $\text{SO}_2$  получают серный ангидрид (триоксид серы  $\text{SO}_3$ ), а из него — серную кислоту — десятками миллионов тонн ежегодно. Реакция эта экзотермическая ( $\Delta H_{\text{реак}} < 0$ ); соответственно обратная реакция эндотермическая.

Что будет, если в равновесной смеси повысить температуру? В соответствии с принципом Ле Шателье, равновесие начнет смещаться так, чтобы ослабить воздействие, т. е. чтобы охладить систему. Значит, преимущество получит эндотермическая реакция, и часть  $\text{SO}_3$  разложится: при повышении температуры равновесие сместится влево. Если же понизить температуру, преимущество получит экзотермическая реакция окисления  $\text{SO}_2$ : равновесие сместится вправо. В любом случае равновесие будет смещаться до тех пор, пока не наступит новое положение равновесия, которое соответствует новой температуре.

Эксперимент показал, что смесь  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ , взятых в соотношении 2 : 1 (т. е. в соответствии с уравнением реакции), при температуре  $400^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении превращается в  $\text{SO}_3$  с выходом около 95%, т. е. состояние равновесия в этих условиях сильно смещено в сторону  $\text{SO}_3$ . При повышении температуры до  $600^\circ\text{C}$  равновесная смесь содержит уже 76%  $\text{SO}_3$ , а при  $800^\circ\text{C}$  — только 25%. Именно поэтому при сжигании серы на воздухе образуется в основном  $\text{SO}_2$  и лишь около 4%  $\text{SO}_3$ .

Рассмотрим теперь влияние на эту систему изменения давления. Из уравнения реакции следует, что при образовании  $\text{SO}_3$  число молекул в реакционной смеси уменьшается, следовательно, уменьшается и давление. Поэтому повышение общего давления в системе будет сдвигать равновесие вправо — в сторону процесса, снижающего давление. И наоборот, при понижении давления равновесие будет смещаться влево, в сторону процесса, повышающего давление.

**Пример 7.** Некоторые процессы на первый взгляд противоречат принципу Ле Шателье. Рассмотрим, например, растворение твердой щелочи ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) в воде. Этот процесс сопровождается очень сильным нагревом раствора, т. е. растворение — процесс экзотермический. Казалось бы, с повышением температуры равновесие в сосуде с щелочным раствором, на дне которого находится нерастворившаяся щелочь:



должно, в соответствии с принципом Ле Шателье, смещаться влево, в сторону процесса, идущего с поглощением теплоты. На самом деле, как известно, с повышением температуры указанное равновесие сильно смещается вправо, т. е. растворимость щелочи быстро растет с температурой. Так, при  $0^\circ\text{C}$  в 100 г воды растворяется 41,8 г  $\text{NaOH}$ , при  $20^\circ\text{C}$  — уже 108,7 г, при  $100^\circ\text{C}$  — 337 г, а при  $200^\circ\text{C}$  — 554 г! (Отметим, что концентрация такого раствора составляет 84,7%, и он кипит при температуре выше  $220^\circ\text{C}$ .)

Как разрешить это противоречие? Вспомним, что принцип Ле Шателье приложим только к равновесным системам. Но разве приведенная выше схема не относится к равновесному процессу? Оказывается, не всегда. При низкой температуре (ниже  $20^\circ\text{C}$ ) осадок в насыщенном водном растворе щелочи представляет собой не безводный  $\text{NaOH}$ , а его гидрат  $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . В интервале от 20 до  $70^\circ\text{C}$  гидрат имеет состав  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Растворение таких гидратов в воде не экзо-, а эндотермическое. В связи с этим можно вспомнить пример с эндотермическим растворением кристаллогидратов меди.

А выше  $70^\circ\text{C}$ ? Здесь осадок уже безводный, однако и воды в растворе остается мало! Например, при  $100^\circ\text{C}$  на 100 г воды в растворе

(5,56 моль) приходится 337 г (8,4 моль) растворенной щелочи, т. е. в среднем на 16,8 ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$  в растворе приходится менее 6 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Очевидно, что такого их количества совершенно недостаточно даже для частичной гидратации этих ионов, т. е. для образования первого гидратного слоя. Так что теплота гидратации не может компенсировать энергию, необходимую для разрушения кристаллической решетки щелочи. В рассмотренном ранее примере с эндотермическим растворением  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в малом количестве воды молекул воды тоже было недостаточно для полного выделения энергии гидратации. Так что растворение осадка  $\text{NaOH}$  в случае образования высококонцентрированных растворов происходит с поглощением теплоты, и принцип Ле Шателье выполняется.

В заключение приведем еще несколько примеров, показывающих, что принцип Ле Шателье может «работать» и в случаях, не имеющих отношения к химии или к физике.

**Пример 8.** В нормально действующей экономике общая сумма находящихся в обращении денег находится в равновесии с теми товарами, которые можно на эти деньги купить. Что будет, если «внешним фактором» выступит желание правительства поправить финансовые дела, напечатав денег побольше? В строгом соответствии с принципом Ле Шателье, равновесие будет смещаться таким образом, чтобы ослабить удовольствие граждан от обладания большим количеством денег. А именно, цены на товары и услуги вырастут, и таким путем будет достигнуто новое равновесие. Регулятором же является банальная инфляция.

**Пример 9.** В некотором городе из-за чрезмерной загруженности дорог транспортные пробки на улицах достигли такого масштаба, что люди почти перестали покупать новые автомобили, а многие владельцы машин начали все чаще пользоваться метрополитеном. Чтобы улучшить ситуацию, руководство города, не считаясь с огромными затратами, решило поступить кардинально: в течение нескольких лет были построены подземные переходы, транспортные развязки, новые кольцевые и радиальные трассы. Результат и в этом случае легко предсказать с помощью того же принципа. Граждане, убедившись в исчезновении пробок, снова стали покупать автомобили, их число в городе значительно возросло, и через короткое время ситуация вновь стала равновесной: те же пробки и заторы, но только при большей площади проезжей части и большем числе автомобилей.

Теперь рассмотрим вопрос о равновесии с количественной точки зрения. Ранее для оценочных расчетов возможности протекания той или иной химической реакции мы использовали стандартные значения энтальпии образования и энтропии исходных веществ и продуктов

химических реакций. Рассчитав значения  $\Delta H_{\text{реак}}^{\circ}$  и  $\Delta S_{\text{реак}}^{\circ}$  по табличным данным, можно было затем определить изменение энергии Гиббса:  $\Delta G_{\text{реак}}^{\circ} = \Delta H_{\text{реак}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{реак}}^{\circ}$ . Однако по этой формуле мы могли предсказать возможность протекания реакции при данной температуре лишь для стандартных условий, когда концентрации всех реагентов в растворе равны 1 моль/л и давления всех газообразных веществ равны 1 атм. А если условия отличаются от стандартных, причем значительно (как это практически всегда и бывает)?

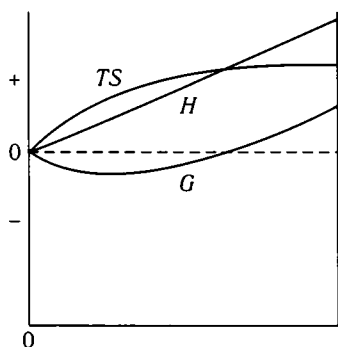
Для предсказания возможности протекания реакции (запишем ее в самом общем виде:  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ ) в «нестандартных условиях» необходимо рассчитать конкретное значение  $\Delta G$  (без индекса вверх, указывающего на стандартное состояние) для тех концентраций (давлений), которые нас интересуют. Для этого используют формулу, в которой учитывается реальная концентрация всех участников реакции; эти концентрации возводятся в степени, равные стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

где  $R$  — газовая постоянная (8,31 Дж/(моль · К)). По этой формуле можно рассчитать функцию Гиббса для конкретных условий температуры и состава реакционной смеси. Таким образом, изменение энергии Гиббса для системы ( $\Delta G$ ) зависит не только от температуры (как  $\Delta G^{\circ}$ ), но и от концентраций (давлений) реагентов. А дальше все остается по-прежнему: если энергия Гиббса уменьшается ( $\Delta G < 0$ ), реакция при данных условиях может пойти, а если увеличивается ( $\Delta G > 0$ ), реакция не пойдет.

Итак, для некоторой реакции  $A + B \rightarrow C + D$  (назовем ее прямой реакцией) выполнение неравенства  $\Delta G_{\text{реак}} < 0$  означает возможность ее самопроизвольного протекания, тогда как при  $\Delta G_{\text{реак}} > 0$  реакция самопроизвольно идти не может. Однако для обратной реакции  $C + D \rightarrow A + B$  выводы будут прямо противоположными! Ведь если для прямой реакции  $\Delta G_{\text{реак}} > 0$ , то для обратной  $\Delta G_{\text{реак}} < 0$ , и наоборот. То есть когда прямая реакция термодинамически запрещена, разрешена обратная реакция, и наоборот. Следовательно, обратимая реакция  $A + B \rightleftharpoons C + D$  будет идти в том направлении, которое сопровождается уменьшением энергии Гиббса. В конце концов, когда  $\Delta G_{\text{реак}} = 0$ , состояние системы далее не будет изменяться. В таких случаях говорят, что система находится в равновесии. Однако при изменении условий (температуры, давления, концентрации реагентов) реакция может пойти в ту или иную сторону — слева направо или справа налево. Это приводит к смещению химического равновесия в сторону уменьшения энергии Гиббса до минимального значения.

Сказанное можно пояснить на простом физическом примере фазового равновесия между твердым веществом и его паром в закрытом сосуде. Это могут быть, например, кристаллы иода и его пары. Возможность самопроизвольного протекания не только химической реакции, но и такого чисто физического процесса зависит от двух членов — энергетического  $\Delta H$  и энтропийного  $T\Delta S$ . В пользу самопроизвольного



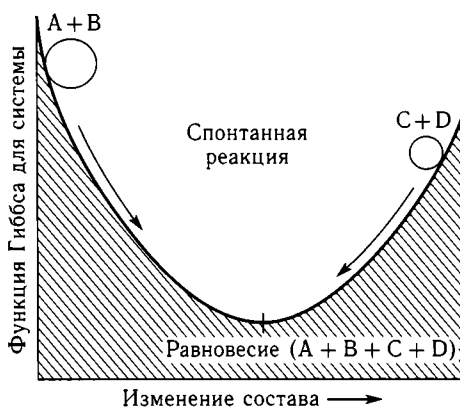
**Рис. 10.** Изменение энергетического и энтропийного факторов, а также энергии Гиббса в зависимости от состава системы кристалл–пар

процесса говорит отрицательное значение  $\Delta H$  (уменьшение энергии) и положительное значение  $\Delta S$  (увеличение энтропии). Если бы действовало только стремление системы достигнуть низкого значения энтальпии, это привело бы к полной конденсации пара на поверхности кристаллов иода, так как энергия (энтальпия) паров выше, чем у твердого вещества: для испарения кристаллов нужно затратить энергию. Если же действовало бы только стремление системы достигнуть высокого значения энтропии, это привело бы к полному испарению кристаллов (как мы видели, энтропия газа намного выше энтропии твердого вещества). Можно рассчитать зависимость энтальпийного и энтропийного фактора

от состава системы, т. е. от доли вещества, находящегося в газовой фазе. С увеличением доли пара энтальпия системы линейно растет, но ее энтропийный член вначале растет быстрее. Поэтому функция Гиббса имеет минимальное значение, когда в пар перейдет определенная доля вещества, как это схематически показано на рис. 10. После этого система придет в состояние термодинамического равновесия.

Теперь можно рассмотреть вопрос о том, как далеко сможет пройти химическая реакция в данном направлении. Рассуждения такие же, как и в случае физического равновесия кристалл–пар. Пусть в химической системе может осуществляться как прямая, так и обратная реакция. (Это условие выполняется далеко не для всех реакций, например, горение метана — процесс полностью необратимый.) В таком случае при протекании «прямой реакции» по мере уменьшения концентрации исходных веществ А и В и увеличения концентрации реагентов С и D энергия Гиббса для системы уменьшается ( $\Delta G$  отрицательно). Это происходит до тех пор, пока энергия Гиббса не достигнет минимума. То же произойдет, если взять чистые вещества С и D. После того, как энергия Гиббса становится минимальной, ни прямая, ни обратная реакция уже

не имеют преимуществ — в обоих случаях  $\Delta G = 0$  (подчеркнем, что  $\Delta G^\circ$  при этом не равно нулю!). Такая «самопроизвольная остановка» реакции происходит для каждой температуры при вполне определенном соотношении между концентрациями (давлениями) всех исходных веществ и продуктов реакции. Эти концентрации называются равновесными, а само состояние системы, при котором концентрации со временем больше не изменяются, называется положением равновесия. Схематически это можно изобразить так же, как и для равновесия кристалл-пар (рис. 11). В левой части — чистые исходные вещества А и В, в правой — чистые продукты С и D. Как видно, в данном случае при равновесии содержание в системе всех четырех веществ приблизительно одинаковое. Конечно, имеется масса случаев, когда при равновесии значительно преобладают либо исходные вещества (реакция прошла на очень малую глубину, минимум находится вблизи левого края диаграммы), либо преобладают продукты (реакция прошла почти до конца, минимум сильно сдвинут вправо).



**Рис. 11.** Смещение равновесия для реакции  $A + B \rightleftharpoons C + D$  с уменьшением энергии Гиббса до минимума

Чтобы охарактеризовать равновесную смесь с точки зрения содержания в ней всех участников реакции, запишем условие равновесия при температуре  $T$ :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]_{\text{равн}}^c [D]_{\text{равн}}^d}{[A]_{\text{равн}}^a [B]_{\text{равн}}^b} = 0.$$

Выражение, стоящее под знаком логарифма, называется константой равновесия химической реакции:

$$K = \frac{[C]_{\text{равн}}^c [D]_{\text{равн}}^d}{[A]_{\text{равн}}^a [B]_{\text{равн}}^b}.$$

Теперь, используя это соотношение, запишем условие равновесия в виде  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = 0$ , откуда получаем выражение для теоретического расчета константы равновесия:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right).$$

Как видим, для данной конкретной реакции значение  $K$  не зависит от исходного состояния системы, а только от температуры. Константы равновесия рассчитаны (или определены экспериментально) для множества реакций при разных температурах. Зная исходный состав смеси и значение  $K$  для данной реакции, можно рассчитать равновесные концентрации всех веществ. Такие расчеты, конечно, исключительно важны для практики. Правда, если стехиометрические коэффициенты велики, расчеты становятся очень громоздкими.

Значение константы равновесия может служить характеристикой необратимости реакции в данных условиях. Так, если константа  $K$  очень велика, это значит, что концентрации продуктов реакции намного превышают концентрации исходных веществ при равновесии, т. е. реакция прошла почти до конца. Например, для реакции восстановления водородом оксида никеля до металла  $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$  при 500 К (227°C)  $K = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{равн}}/[\text{H}_2]_{\text{равн}} = 760$  (концентрации твердых веществ постоянны и в выражение для  $K$  не входят). Следовательно, в замкнутом объеме после достижения равновесия концентрация паров воды будет в 760 раз больше, чем водорода (здесь концентрации можно заменить пропорциональными им давлениями). Итак, эта реакция при указанной температуре проходит почти до конца. А вот для реакции восстановления диоксида вольфрама водородом  $\text{WO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{W} + 2\text{H}_2\text{O}$  при той же температуре  $K = ([\text{H}_2]_{\text{равн}}/[\text{H}_2\text{O}]_{\text{равн}})^2 = 10^{-27}$ , следовательно, диоксид вольфрама практически не восстанавливается водородом при 500 К.

Одно из важнейших достижений химической термодинамики как раз и состоит в том, что имеется возможность теоретически рассчитывать константу равновесия при данной температуре для любой реакции, если известен ее тепловой эффект  $\Delta H^\circ_{\text{реак}}$  и изменение энтропии  $\Delta S^\circ_{\text{реак}}$  в стандартных условиях.

Поскольку  $\Delta G^\circ_{\text{реак}} = \Delta H^\circ_{\text{реак}} - T\Delta S^\circ_{\text{реак}}$ , формулу для константы равновесия можно записать в виде

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ_{\text{реак}}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ_{\text{реак}}}{RT}\right) = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ_{\text{реак}}}{RT}\right),$$

где  $K_0$  — постоянная, не зависящая от температуры, а зависящая только от изменения энтропии. Из этой формулы видно, как изменяется кон-

станта равновесия при изменении температуры: для экзотермических реакций ( $\Delta H_{\text{реак}}^{\circ} < 0$ ) значение  $K$  уменьшается с повышением температуры, следовательно, уменьшается и выход продуктов реакции. Другими словами, равновесие смещается влево — в сторону исходных веществ. Для эндотермических реакций ( $\Delta H_{\text{реак}}^{\circ} > 0$ ) показатель степени отрицателен, поэтому с повышением температуры константа равновесия увеличивается — равновесие сдвигается вправо, в сторону продуктов. Это и есть теоретическое обоснование принципа Ле Шателье.

Такова теория. Проиллюстрируем теперь ее рядом конкретных примеров, показывающих различные области приложения термодинамики для расчета равновесий.

**Пример 1.** Во второй части будет проведен расчет таких интересных явлений, как ускорение варки пищи в кастрюле-скороварке или, наоборот, замедление этого процесса в условиях высокогорья. Для этого попробуем рассчитать, при какой температуре кипит вода при том или ином давлении атмосферы. Рассмотрим процесс  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{г})$  с термодинамической точки зрения. Его тепловой эффект, т. е. теплота испарения воды  $\Delta H_{\text{исп}}^{\circ} = 44$  кДж/моль, а изменение энтропии при испарении воды  $\Delta S_{\text{исп}}^{\circ} = 118$  Дж/(моль · К). Поэтому  $\Delta G^{\circ} = 0$  (и соответственно  $K = 1$ ) при  $T = \Delta H^{\circ} / \Delta S^{\circ} = 373$  К. Таким образом, мы теоретически рассчитали хорошо всем известную величину — температуру кипения воды в стандартных условиях, т. е. при давлении паров 1 атм. (Отметим, что константа равновесия  $K$  здесь численно равна давлению водяного пара.) Для произвольной температуры

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S^{\circ}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{118}{8,31}\right) \exp\left(-\frac{44000}{8,31T}\right) = \\ = -1,47 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{5295}{T}\right),$$

и по этой формуле мы можем рассчитать давление водяного пара при любой температуре. (Расчет, правда, не будет очень точным, потому что мы не учитываем температурную зависимость  $\Delta H^{\circ}$  и  $\Delta S^{\circ}$ .) Очень важно, что по формуле  $K = K_0 \exp[-\Delta H^{\circ}/(RT)]$  можно решить обратную задачу: определить теплоту испарения  $\Delta H^{\circ}$  данного вещества, если экспериментально измерено его давление пара (численно равное  $K$ ) хотя бы при двух температурах. Таким образом были измерены теплоты испарения, например, вольфрама (769 кДж/моль), ртути (59 кДж/моль), брома (30 кДж/моль), азота (5,6 кДж/моль), гелия (0,08 кДж/моль) и множества других простых и сложных веществ. Кстати, ничтожно малая теплота испарения жидкого гелия приводит к тому, что его невозможно перелить из одного сосуда в другой так, как это делают при

переливании воды или жидкого азота: гелий испаряется быстрее, чем наполняется сосуд.

Но вернемся к воде. Клапан кастрюли-скороварки срабатывает при давлении 1,9 атм. Какова температура кипения воды при таком давлении? Подставляя  $P = 1,9$  в формулу для константы равновесия (давления пара), получим:  $1,9 = 1,47 \cdot 10^6 \exp(-5295/T)$ . Отсюда легко получить температуру кипения воды: после логарифмирования получаем  $5295/T = \ln(1,47 \cdot 10^6/1,9) = 13,6$ , откуда  $T = 391$  К или  $118^\circ\text{C}$ . Итак, кипятик в скороварке (а также в медицинском автоклаве для стерилизации инструментов) намного горячее, чем в чайнике!

Рассмотрим теперь случай пониженного давления. Город Мехико расположен на высоте 2265 м, где давление атмосферы составляет в среднем 580 мм рт. ст. (0,763 атм). При какой температуре кипит вода в кастрюле у хозяйки в столице Мексики? Аналогичный расчет дает  $T = 366$  К ( $93^\circ\text{C}$ ). Если забраться в горы еще выше, например, на вершину горы Арагац в Армении вблизи Бюраканской обсерватории, то обнаружим, что при давлении на этой высоте 470 мм рт. ст. вода закипает уже при  $88^\circ\text{C}$ . Во второй части будет показано, к каким поразительным последствиям приводит изменение температуры кипения воды на десяток градусов в ту или другую сторону.

**Пример 2.** Давление паров над жидкой платиной равно 0,001 мм рт. ст. при  $1905^\circ\text{C}$  и 0,01 мм рт. ст. при  $2095^\circ\text{C}$ . По этим данным можно найти теплоту испарения платины. Поскольку зависимость константы равновесия (давления) пара от температуры определяется только энтальпией процесса, запишем выражение

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right)$$

в виде

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right).$$

Имеем два значения давления пара при двух температурах:

$$P_1 = P_0 \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT_1}\right) \quad \text{и} \quad P_2 = P_0 \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT_2}\right).$$

Разделив второе уравнение на первое, получим

$$\frac{P_2}{P_1} = \exp\left[\left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right)\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right].$$

После логарифмирования обеих частей этого равенства имеем:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right)\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

откуда

$$\Delta H^\circ = \frac{R \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = \frac{8,31 \cdot \ln 10}{\frac{1}{2178} - \frac{1}{2368}} = 519 \text{ кДж/моль.}$$

Точное значение теплоты испарения платины при температуре кипения (3827 °С) составляет 502 кДж/моль. Значит, наши приближенные расчеты (не учитывающие зависимость  $\Delta H^\circ$  и  $K$  от температуры) дают довольно верное представление о порядке определяемой величины.

**Пример 3.** При какой температуре разлагается карбонат кальция (мел, известняк, мрамор)? Вопрос не вполне корректный (хотя в учебниках и справочниках иногда приводят «температуру разложения» того или иного вещества). Правильная постановка вопроса: при какой температуре давление над карбонатом кальция при его разложении в замкнутом объеме по реакции  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$  достигает некоторого заданного значения?

Для этой реакции  $\Delta H_{298}^\circ = 177 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta S_{298}^\circ = 160 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ . При 25 °С (298 К) изменение энергии Гиббса  $\Delta G^\circ = 130000 \text{ Дж/моль}$ , а константа равновесия  $K_{298} = \exp(-130000/8,31 \cdot 298) = 6,5 \cdot 10^{-24}$ . Здесь значение  $K$  численно равно давлению  $\text{CO}_2$  в системе, т. е. при комнатной температуре реакция практически не идет. С повышением температуры растет энтропийный фактор  $T\Delta S^\circ$  и при некоторой температуре он сравнивается с энергетическим:  $\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ$  при  $T = 177000/160 = 1106 \text{ К}$  (833 °С). При этой температуре  $\Delta G^\circ = 0$ , а  $K = \exp[-\Delta G^\circ/(RT)] = 1$ . При указанной температуре давление  $\text{CO}_2$  над  $\text{CaCO}_3$  должно достигать 1 атм. Зная равновесное давление  $\text{CO}_2$  и объем реакционного сосуда, легко рассчитать степень разложения карбоната кальция.

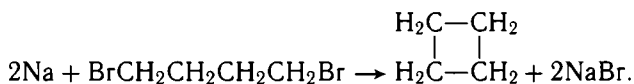
Эксперимент показывает, что реально давление  $\text{CO}_2$  достигает 1 атм при несколько более высокой (на 60°) температуре. Ошибка, как и в случае платины, связана с тем, что использованные значения  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta S_{298}^\circ$  отличаются от значений при таких высоких температурах. Если рассчитать тем же методом при тех же стандартных значениях  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  температуру, при которой давление  $\text{CO}_2$  над  $\text{CaCO}_3$  составляет 0,4 мм рт. ст., получится значение 795 К (521 °С), которое теперь ниже экспериментального только на 30°, потому что эта температура не так сильно отличается от 25 °С, для которой использованы значения  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$ .

**Пример 4.** В справочниках можно прочесть, что хлорид аммония («нашатырь») возгоняется при температуре 338 °С. Что может означать эта температура? Неужели возгонка не идет при 335 или даже при 225 °С? Попробуем рассчитать, при какой температуре давление паров в результате возгонки:  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$  достигает 2 атм (по 1 атм

для каждого газа). Для этой реакции  $\Delta H_{298}^{\circ} = 177$  кДж/моль (совпадение с карбонатом кальция чисто случайное),  $\Delta S_{298}^{\circ} = 285$  Дж/(моль · К) и  $K = P_{\text{NH}_3} P_{\text{HCl}} = 1$  при  $T = 621$  К (348 °С). Как видим, в справочнике приведена температура, при которой парциальные давления аммиака и хлороводорода над твердым хлоридом аммония в замкнутом объеме достигают 1 атм при общем давлении газов 2 атм. Расхождение расчета и эксперимента здесь еще меньше, поскольку температура ниже, чем в случае карбоната кальция. С повышением температуры давление над хлоридом аммония будет расти, а с понижением температуры — уменьшаться.

Важно отметить, что проведенные расчеты справедливы для таких условий, когда в реакционном сосуде присутствует твердое вещество. Если температура окажется такой высокой, или же объем реактора таким большим, что весь хлорид аммония или карбонат кальция разложится, говорить о равновесии будет уже нельзя, а давление в системе будет определяться газовыми законами. Это замечание справедливо для расчетов любых равновесий: в системе должны присутствовать все участники реакции — как исходные вещества, так и продукты.

**Пример 5.** В XIX веке химики безуспешно пытались синтезировать очень интересовавшее их новое соединение — циклобутан  $\text{C}_4\text{H}_8$ , молекула которого содержит соединенные в виде квадрата четыре атома углерода, с каждым из которых связано по два атома водорода. Синтез пытались провести, нагревая с различными катализаторами изомерный циклобутану бутен-1  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , однако осуществить реакцию так и не удалось. Почему? Ответ был получен спустя много лет, когда циклобутан был синтезирован другими методами и были определены его термодинамические характеристики — теплота образования и энтропия. Оказалось, что реакция бутен-1 → циклобутан эндотермическая ( $\Delta H_{\text{реак}}^{\circ} = +26,8$  кДж/моль) и сопровождается уменьшением энтропии:  $\Delta S^{\circ} = -40,2$  Дж/(моль · К). Таким образом, при 20 °С получаем:  $\Delta G^{\circ} = 38,6$  кДж/моль, а  $K = 1,3 \cdot 10^{-7}$ ; значит, равновесная смесь бутена и циклобутана при комнатной температуре содержит ничтожную концентрацию циклобутана, причем с повышением температуры она будет только уменьшаться из-за роста  $\Delta G^{\circ}$ . Очень важно, что никакой катализатор помочь тут не может, так как он не влияет на положение равновесия (как и на другие термодинамические характеристики химических реакций). Для интересующихся: циклобутан впервые получил в 1907 г. лауреат Нобелевской премии по химии Рихард Мартин Вильштеттер действием натрия на 1,4-дибромбутан с замыканием цикла:



**Пример 6.** Реакция диссоциации водорода на атомы сильно эндотермическая ( $\Delta H^\circ = 436$  кДж/моль), но сопровождается увеличением энтропии ( $\Delta S^\circ = 98,6$  Дж/(моль · К)). Много ли атомов водорода содержится в обычном молекулярном водороде? При комнатной температуре  $\Delta G^\circ = 407$  кДж/моль, тогда  $K = (P_{\text{H}})^2/P_{\text{H}_2} = 2,4 \cdot 10^{-73}$  атм. С такими малыми величинами в науке приходится встречаться очень редко. Пусть, например,  $P_{\text{H}_2} = 1$  атм, тогда  $P_{\text{H}} = \sqrt{KP_{\text{H}_2}} = 4,9 \cdot 10^{-37}$  атм (уменьшением давления молекулярного водорода  $P_{\text{H}_2}$  в результате диссоциации можно, конечно, пренебречь). При  $P = 1$  атм и  $T = 273$  К в 22,4 л содержится  $6 \cdot 10^{23}$  частиц, откуда легко сосчитать, что найденному давлению соответствует концентрация  $1,3 \cdot 10^{-14}$  атомов/л или 1 атом водорода в 76 км<sup>3</sup>! Значит, при обычных условиях молекулярный водород в любом разумном объеме не содержит ни одного отдельного атома.

Однако при высокой температуре диссоциация водорода становится заметной. Это позволило физикохимику Ласло Фаркашу в 1930 г. изучить кинетику реакции  $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$  и сравнить экспериментальную скорость с расчетной (в химической кинетике расчет этой эталонной реакции играл ту же роль, что расчет атома водорода в атомной физике). Свободные атомы водорода получаются в результате термического распада молекул  $\text{H}_2$ , и Фаркашу нужно было знать константу диссоциации водорода  $K$  при высоких температурах (например, при 650°C, 923 К). Он использовал для этой температуры значение  $1,01 \cdot 10^{-19}$  атм, полученное путем интерполяции данных американского физикохимика У.Ф. Джиока (будущего лауреата Нобелевской премии по химии за 1949 г.).

Покажем на данном примере, как зависит результат расчета этой константы равновесия от того, какое приближение использовано.

В первом приближении возьмем самые точные современные значения:  $\Delta H^\circ = 435,96$  кДж/моль для теплового эффекта реакции  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$  при 25°C (298 К) и для изменения энтропии  $\Delta S^\circ = 98,632$  Дж/(моль · К) и будем считать, что они не зависят от температуры. Тогда изменение свободной энергии при 923 К даст  $\Delta G_{923}^\circ = +344,952$  кДж/моль и  $K_1 = \exp[-\Delta G^\circ/(RT)] = 3,00 \cdot 10^{-20}$  атм.

Во втором приближении будем учитывать изменение теплоемкости при диссоциации:  $\Delta C_p^\circ = 12,75$  Дж/(моль · К). Тогда уточненные значения для температуры 923 К получаются такими:

$$\Delta H_{923} = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{923} \Delta C_p dT = 443,93 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{923} = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^{923} \frac{\Delta C_p}{T} dT = 113,01 \text{ Дж/(моль · К)};$$

при этом интегралы упрощаются, поскольку считаем, что  $\Delta C_p = \text{const}$ . Тогда  $\Delta G_{923}^\circ = +339,62$  кДж/моль и  $K_2 = \exp[-\Delta G^\circ/(RT)] = 6,02 \cdot 10^{-20}$  атм. Учет зависимости  $\Delta C_p$  от температуры не сильно изменяет значение  $K$  атм. Для 1930 г. согласие с современными данными можно считать хорошим. При такой температуре в литре водорода будет уже около  $7 \cdot 10^{12}$  атомов!

А будет ли диссоциировать на атомы при комнатной температуре хлор? Энергия связи в его молекуле почти вдвое меньше, чем у водорода ( $\Delta H^\circ = 242$  кДж/моль), тем не менее  $\text{Cl}_2$  — довольно прочная молекула. Атомизация хлора идет, конечно, с увеличением энтропии:  $\Delta S^\circ = 107,2$  Дж/(моль  $\cdot$  К), так что при  $20^\circ\text{C}$   $\Delta G^\circ = 211,2$  кДж/моль и  $K = 2,1 \cdot 10^{-38}$  атм. Это значение кажется практически равным нулю, как и в случае атомов водорода, но все же отдельные атомы хлора при  $20^\circ\text{C}$  будут встречаться гораздо чаще. Действительно, при давлении молекулярного хлора 1 атм парциальное давление атомов составит примерно  $1,4 \cdot 10^{-19}$  атм, что соответствует 4 атомам хлора в  $1 \text{ см}^3$ . Это, конечно, тоже очень мало, однако с повышением температуры концентрация атомного хлора будет быстро расти. Так, при  $200^\circ\text{C}$   $K = 6,3 \cdot 10^{-22}$  и  $P_{\text{Cl}} = 2,5 \cdot 10^{-11}$  атм; при этом в 1 см уже содержится  $6,8 \cdot 10^8$  или около миллиарда атомов. Хотя это и немного по сравнению с концентрацией молекулярного хлора (порядка  $10^{19}$  молекул/см<sup>3</sup>), такой концентрации атомов может оказаться вполне достаточно для протекания, например, цепных реакций, которые инициируются атомами хлора.

Еще легче диссоциируют молекулы иода:  $\text{I}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{г})$ . Для процесса  $\Delta H^\circ = 152$  кДж,  $\Delta S^\circ = 101$  Дж/К. При температуре кипения иода ( $459 \text{ К}$ ,  $186^\circ\text{C}$ )  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 106$  кДж и  $K = \exp[-\Delta G^\circ/(RT)] = 8,5 \cdot 10^{-13}$  атм. Когда давление молекулярного иода равно 1 атм, при указанной температуре в 1 л паров содержится  $1,5 \cdot 10^{16}$  атомов иода.

Интересно, что расчет константы равновесия для реакции водорода с хлором  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$  при  $20^\circ\text{C}$  дает значение  $\Delta G^\circ = -190$  кДж и, соответственно,  $K = 7,8 \cdot 10^{33}$ , что указывает на практически полное протекание реакции. Тем не менее, расчет показывает, что если система находится в равновесии, то в  $1 \text{ см}^3$  газа содержится примерно 300 непрореагировавших молекул водорода (и столько же хлора). Это ничтожно малое количество, если учесть, что до реакции в том же объеме содержалось более  $10^{19}$  молекул водорода и хлора. Справедливости ради следует сказать, что в действительности такое равновесие при комнатной температуре отсутствует (или достигается за бесконечно большое время), оно возможно лишь при высоких температурах.

**Пример 7.** Этот пример должен особенно заинтересовать тех любителей поэкспериментировать, которые безуспешно пытались получить некоторые элементы путем восстановления их оксидов водородом, уг-

лем или алюминием. Действительно, если таким путем можно получить медь и железо, почему бы не попробовать получить и более «привлекательные» вещества, например, металлический кальций или белый фосфор? Однако термодинамика налагает запрет на многие с виду вполне реальные процессы. Дело в том, что многие реакции восстановления оксидов сильно эндотермичны, хотя и сопровождаются увеличением энтропии. В результате, чтобы «выгодный» энтропийный фактор сыграл свою роль, температура должна быть такой высокой, которая доступна только в заводских условиях. Это проиллюстрировано в небольшой таблице, в которой приведены температуры, при которых для каждой реакции  $\Delta G^\circ = 0$ , т. е.  $K = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} = 1$ , и, следовательно, на восстановление оксида расходуется только половина водорода:

Реакция	$\Delta H^\circ_{\text{реак}}$ , кДж	$\Delta S^\circ_{\text{реак}}$ , Дж/К	$T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$
$\frac{1}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \frac{2}{3}\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$	32,0	46,2	693
$\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$	-79,8	47,8	—
$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г})$	375	93	4032
$\text{CaO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ca} + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$	393	60	6550

Таким образом, лишь некоторые оксиды ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) реально можно восстановить водородом. Сходная ситуация наблюдается и для реакции восстановления углеродом. Так, для реакции  $\text{CaO} + \frac{1}{2}\text{C} \rightarrow \text{Ca} + \frac{1}{2}\text{CO}_2$   $\Delta H^\circ_{\text{реак}} = 438$  кДж,  $\Delta S^\circ = 106$  Дж/К и  $K = 1$  при  $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 4132$  К. Такую температуру получить очень трудно. Более того, при ней будут идти процессы распада молекул на атомы и отрыва электронов от атомов с образованием плазмы, т. е. начнется совсем «другая» химия. Реакция восстановления оксида меди экзотермическая и идет с увеличением энтропии. Следовательно, с термодинамической точки зрения она должна идти при любых температурах. Опыт, однако, показывает, что она идет только при умеренном нагревании. Причина — в бесконечно малой скорости процесса при комнатной температуре. Более подробно этот вопрос рассматривается в примере 9.

Аналогичные расчеты показывают, что в случае восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  алюминием ситуация несколько иная: эти алюмини-термические реакции экзотермические ( $\Delta H_{\text{реак}} < 0$ ), однако их теплового эффекта недостаточно для нагревания продуктов реакции выше их температур плавления, а также для возмещения потерь тепла. Поэтому в этих случаях реакция идет с трудом и выход продукта мал, если не обеспечить дополнительное тепловыделение (для этого, например, к порошку  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  добавляют  $\text{CrO}_3$ ). Еще раз подчеркнем, что все рассчитанные температуры приближительны, однако и такие простейшие

термодинамические расчеты позволяют предсказать возможность различных реакций и отказаться от проведения заведомо бессмысленных экспериментов.

**Пример 8.** Рассмотрим теперь окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в водном растворе. Для такой реакции будут справедливы все термодинамические критерии ее самопроизвольного протекания, которые были рассмотрены раньше. Однако для окислительно-восстановительных реакций в растворах используют обычно не свободную энергию  $\Delta G$ , выраженную в джоулях, а электрический потенциал  $E$ , выраженный в вольтах. Эти величины связаны очень простой зависимостью, которая определяется двумя положениями, известными из курса физики. Во-первых, 1 моль элементарных зарядов (электронов, однозарядных ионов) имеет суммарный заряд около 96500 кулонов (постоянная Фарадея). Во-вторых, заряд, равный одному кулону, пройдя разность потенциалов 1 вольт, приобретает энергию, равную 1 джоулю. Отсюда следует соотношение  $\Delta G = -nFE$ , где  $n$  — число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции,  $F$  — постоянная Фарадея; знак «минус» появляется из-за того, что электрон имеет отрицательный заряд.

В результате, заменяя  $\Delta G$  на  $E$ , в качестве критерия самопроизвольного протекания реакции в водном растворе  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  получаем уравнение

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

которое называется уравнением Нернста. Если его использовать только при температуре 25 °С (298 К), подставить значения  $R$  и  $F$ , и перейти от натуральных логарифмов к десятичным, то получим

$$E = E^\circ - \frac{0,058}{n} \lg \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$$

(Интересно, что в учебниках до сих пор используется именно эта форма уравнения, выведенная в конце XIX века, когда пользовались логарифмическими линейками или таблицами десятичных логарифмов.) Отметим, что в то время как величины  $\Delta G^\circ$  измеряются относительно простых веществ в стандартных состояниях, стандартные потенциалы  $E^\circ$  измеряются относительно так называемого водородного электрода, на котором происходит реакция  $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ .

А теперь рассмотрим реакцию, за которую большинство преподавателей немедленно поставят учащимся «двойку»:  $Cu + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2$ , т. е. реакцию растворения меди в кислоте с выделением водорода. Дей-

ствительно, известно, что медь может растворяться только в кислотах-окислителях, причем реакция идет без выделения водорода. Однако посмотрим, каков будет потенциал этой системы в разных условиях. Примем для простоты, что давление водорода равно 1 атм, а концентрация ионов  $\text{H}^+$  в растворе равна 1 моль/л, т. е. будем менять только концентрацию ионов меди. Учитывая, что все окислительно-восстановительные потенциалы принято записывать как реакции восстановления (в данном случае — в виде  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$ ), получим для рассматриваемой реакции уравнение Нернста в виде:  $E = E^\circ + 0,029 \lg[\text{Cu}^{2+}]$ . Пользоваться этим уравнением надо так же, как и уравнением для  $\Delta G$ : если рассчитанное значение  $E > 0$ , реакция не пойдет (вернее, ее константа равновесия будет очень малой при больших  $E$ ), а если  $E < 0$ , реакция пойдет.

Начнем рассмотрение поведения меди в растворе кислоты со случая, когда в растворе уже имеется соль меди, причем концентрация ионов меди  $[\text{Cu}^{2+}] = 1$  моль/л. В таком случае  $\lg[\text{Cu}^{2+}] = 0$  и  $E = E^\circ$ . Стандартный потенциал  $E^\circ$  для меди измерен (относительно водородного электрода) и равен +0,34 В. Это значит, что в рассмотренных условиях медь не будет переходить в раствор в виде ионов; напротив, термодинамически разрешена обратная реакция  $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + 2\text{H}^+$ . А можно ли заставить реакцию идти в обратном направлении (растворение меди в кислоте)? Термодинамически такая реакция будет разрешена, если ее потенциал снизится и станет отрицательным. Мы условились менять только концентрацию ионов меди в растворе, оставляя неизменной концентрацию кислоты (ионов  $\text{H}^+$ ). Как видно из формулы Нернста, для уменьшения  $E$  надо уменьшать величину концентрации ионов меди в растворе  $[\text{Cu}^{2+}]$ . Формула показывает также, что это снижение должно быть очень сильным. Действительно, даже если в растворе будет всего лишь  $10^{-9}$  моль/л ионов меди, т. е. в миллиард раз меньше стандартной концентрации, потенциал

$$E = E^\circ + 0,029 \lg[\text{Cu}^{2+}] = 0,34 + 0,029 \lg(10^{-9}) = +0,08 \text{ В}$$

и реакция все еще не пойдет. А ведь при такой ничтожной концентрации в 1 л раствора содержится всего лишь 0,000064 мг ионов меди! Даже в чистой воде растворимость меди выше, не говоря уже о соляной или серной кислотах. Потому-то медь не растворяется ни в воде, ни в разбавленных кислотах. Вернее, растворение идет только первые мгновения, пока меди в растворе практически нет и  $E < 0$ . Но как только концентрация ионов меди достигнет ничтожно малого значения, потенциал  $E$  станет положительным и реакция остановится. (Еще раз отметим, что речь здесь не идет о кислотах-окислителях типа азотной

или горячей концентрированной серной кислоты, в которых механизм растворения меди совсем другой.)

Легко подсчитать, при каких концентрациях ионов меди потенциал  $E$  снизится до нуля и далее станет отрицательным. Условию  $E = 0$  соответствует уравнение  $0,34 + 0,029 \lg[\text{Cu}^{2+}] = 0$ , откуда  $\lg[\text{Cu}^{2+}] = -11,7$  или приблизительно  $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-12}$  моль/л. Можно ли практически достичь таких малых значений? Химикам известны различные способы снижения концентрации ионов меди (и других металлов) до очень низких значений. Один из них — связывание ионов в очень прочные комплексы, которые почти не диссоциируют с образованием свободных ионов. К таким мощным комплексообразователям относятся, например, цианид-ионы. Поэтому в присутствии цианида калия медь будет растворяться даже... в воде:  $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{KCN} \rightarrow 2\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2] + 2\text{KOH} + \text{H}_2$ .

Дополнительный фактор, который способствует снижению потенциала  $E$  — это высокая концентрация ионов водорода в растворе. Но практически повысить эту концентрацию можно не очень сильно; например, даже в концентрированной соляной кислоте  $[\text{H}^+] = 13$  моль/л. Но в этих условиях анионы  $\text{Cl}^-$ , которых в растворе тоже много, способны связывать в довольно прочные комплексы однозарядные катионы  $\text{Cu}^+$ . Кроме того, стандартный потенциал одноэлектронного окисления меди  $\text{Cu} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^+ + \frac{1}{2}\text{H}_2$  значительно ниже:  $E^\circ = +0,15$  В. Все эти факторы, действуя совместно, приводят к тому, что медь может медленно реагировать и с концентрированной соляной кислотой:  $\text{Cu} + 4\text{HCl} \rightarrow 2\text{H}[\text{CuCl}_2] + \text{H}_2$ . В растворах же крепкой иодоводородной кислоты растворяется с выделением водорода даже серебро, поскольку ионы  $\text{Ag}^+$  в этом случае связываются в очень прочные иодидные комплексы, почти не диссоциирующие на ионы  $\text{I}^-$  и  $\text{Ag}^+$ .

**Пример 9.** Многие вполне стабильные вещества и их смеси с точки зрения термодинамики оказываются нестабильными. Простейший пример — кусок каменного или древесного угля на воздухе. Для реакции  $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$   $\Delta G_{298} = -397$  кДж/моль, т. е. равновесие должно быть очень сильно смещено в сторону  $\text{CO}_2$ . Однако уголь десятилетиями может лежать на воздухе без всяких видимых изменений. То же можно сказать и о множестве других известных реакций. Например, сера практически не изменяется на воздухе; смесь водорода с хлором или с кислородом может сохраняться очень долго без всяких признаков химических реакций, хотя в обоих смесях реакции термодинамически разрешены.

Расчеты показывают также, что многие, казалось бы, вполне стабильные соединения термодинамически неравновесны, даже если эти соединения экзотермичны (т. е. если при их образовании из простых веществ

энергия выделяется). Дело в том, что при разложении веществ число молекул увеличивается, следовательно, увеличивается энтропия — и особенно сильно при образовании газообразных соединений. Энтропийный фактор ( $T\Delta S$ ) с повышением температуры быстро растет, так что при достаточно высокой температуре будут разлагаться практически все вещества! Именно на этом основаны, например, процессы пиролиза углеводородов.

Возьмем, например, этан. Казалось бы, вполне стабильный газ (для него  $\Delta_f H^\circ = -84,7$  кДж/моль). Однако для реакции его полного разложения на элементы:  $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C} + \text{H}_2$   $\Delta H_{\text{реак}}$  хотя и немного больше нуля (+9,8 кДж/моль), но увеличение энтропии очень велико (образуются два газа) и равно +93 Дж/(моль · К). В результате при 298 К изменение энергии Гиббса сильно отрицательно ( $\Delta G_{\text{реак}} = -17,9$  кДж/моль). Значит, теоретически разложение этана термодинамически выгодно уже при комнатной температуре. Еще более отрицательно значение  $\Delta G_{\text{реак}}$  для гипотетической реакции разложения жидкой уксусной кислоты:  $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ ; для нее  $\Delta G = -55$  кДж/моль. А если записать реакцию разложения в виде  $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ , то  $\Delta G = -84,3$  кДж/моль, т.е. еще меньше. Органические соединения практически все, за редкими исключениями, оказываются термодинамически нестабильными!

Термодинамика не может ответить на вопрос, почему все эти реакции реально не идут. Эта наука рассматривает только начальное и конечное состояние системы и ничего не говорит о том, каким конкретным путем исходные вещества превращаются в продукты реакции. Ничего не говорит она и о том, как заставить пойти такую реакцию, за какое время может осуществиться термодинамически благоприятный процесс. Как показывает опыт, рассмотренные выше реакции и им подобные, которые разрешены термодинамически, могут пойти в определенных условиях. Например, уголь и сера после поджигания далее уже самопроизвольно соединяются с кислородом; водород легко реагирует с хлором при повышении температуры или при действии ультрафиолетового света; смесь водорода с кислородом (гремучий газ) взрывается от малейшей электрической искры, при поджигании или при внесении катализатора. Однако остается неясным, почему для осуществления всех этих реакций необходимы специальные воздействия (нагревание, свет, катализаторы и т.п.), если с термодинамических позиций они могут идти и без этих воздействий.

На все эти вопросы отвечает химическая кинетика — наука о механизмах химических реакций и закономерностях их протекания во времени.

## § 9. ДЛЯ ЧЕГО НУЖНА ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Опыт показывает, что термодинамически разрешенные реакции идут с разной скоростью. Например, белый фосфор сгорает быстрее, чем сера, кусочек магния растворяется в соляной кислоте быстрее такого же кусочка цинка, а цинк — быстрее железа. Очень быстро, практически мгновенно, идут многие реакции в водных растворах. Так, при добавлении к малиново-красному щелочному раствору фенолфталеина избытка кислоты раствор мгновенно обесцвечивается; это означает, что реакция нейтрализации, а также реакция превращения окрашенной формы индикатора в бесцветную идут очень быстро. Значительно медленнее идет реакция окисления водного раствора иодида калия кислородом воздуха: желтая окраска продукта реакции — иода появляется лишь через продолжительное время после приготовления раствора. Медленно образуется также ржавчина на железных предметах, продукты коррозии черно-коричневого или зеленоватого цвета (патина) — на медных и бронзовых предметах.

Предсказание скорости химической реакции, а также выяснение зависимости этой скорости от условий проведения реакции — одна из задач химической кинетики. При этом нельзя, конечно, ограничиваться приведенными выше чисто качественными рассуждениями о «быстрых» и «медленных» реакциях: необходима количественная характеристика для такого важного понятия, как скорость химической реакции. Первое исследование в этой области, с которого началась химическая кинетика как наука, провел в 1850 г. приват-доцент Гейдельбергского университета Людвиг Фердинанд Вильгельми. Впервые в истории науки он описал скорость реакции дифференциальным уравнением. Он измерял зависимость от времени угла вращения плоскости поляризации света в подкисленном растворе тростникового сахара (сахарозы). В этом растворе происходило расщепление сахарозы на два моносахарида:  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow (D+)\text{-глюкоза } C_6H_{12}O_6 + (D-)\text{-фруктоза } C_6H_{12}O_6$ .

Кстати, у человека эта реакция начинается под действием кислого желудочного сока и заканчивается в тонком кишечнике под действием фермента. Реакция сопровождается изменением знака вращения поляризованного света и поэтому называется инверсией. Вильгельми, изучив кинетику этой реакции с помощью поляриметра, показал, что ее скорость ( $-dc/dt$ ) пропорциональна концентрации сахара ( $c$ ), т. е. описывается простым дифференциальным уравнением первого порядка (знак «минус» указывает на уменьшение концентрации сахарозы со временем).

Статья Вильгельми оказалась очень далека от интересов химиков того времени. Помимо прочего, мало кто из них знал тогда начала анализа. Достаточно сказать, что в учебнике химии немецкого химика Иеремии Рихтера «Начальные основания стехиометрии», изданном всего за полвека до работы Вильгельми, можно найти такие поучения: «Если одно число прибавляется к другому, то между ними следует поместить знак  $+$  (который называется плюсом), если же мы хотим произвести вычитание, то между ними ставится знак  $-$  (который называется минусом). Например,  $19 + 424$  означает, что мы прибавляем 19 к 424, что дает 443; а запись  $424 - 19$  означает, что мы отнимаем 19 от 424, что дает 405». Видимо, тогда были химики, слабо знавшие даже арифметику. Любопытно высказывание по этому поводу французского философа Огюста Конта, основателя позитивизма. Создавая систему классификации наук, он написал в 1830 г.: «Любую попытку применить математические методы при изучении химических вопросов следует рассматривать как абсолютно неразумную и противоречащую духу химии... Если когда-либо математический анализ займет в химии видное место — что, к счастью, почти невозможно, то это привело бы к быстрому и полному вырождению этой науки». Этой цитате можно противопоставить высказывание знаменитого немецкого философа Иммануила Канта о том, что в разных областях естественных наук истинной науки столько, сколько в них математики.

Остановить проникновение математики в химию было, конечно, невозможно. Так, уже вскоре после работы Вильгельми Д. И. Менделеев в своей докторской диссертации (1865) для описания кривых зависимости плотности водно-спиртовых растворов от их состава использовал полиномы Чебышева. Недаром доктор физико-математических наук Г. Г. Малинецкий сказал уже в наше время, что найдется немного научных дисциплин, в которых использование математики оказалось бы настолько же эффективно, как в химии. А в своем предисловии к книге В. И. Быкова «Моделирование критических явлений в химической кинетики» он написал: «Мне довелось выступать на многих факультетах Московского государственного университета — физическом, биологическом, историческом, экономическом, механико-математическом. Однако

нигде обсуждение математических моделей и возможностей прикладной математики не встречалось с таким вниманием, интеллектуальной активностью, с такой надеждой, как на химфаке МГУ»!

В 1867 г. норвежские ученые Максимилиан Гульдберг и Петер Вааге сформулировали так называемый закон действующих масс: скорость химической реакции пропорциональная «действующим массам» реагентов (т. е. их концентрациям). Однако химическая кинетика долгое время оставалась вне интересов большинства химиков — это была просто «наука о скоростях». И лишь спустя десятилетия химики поняли, что химическая кинетика — мощный инструмент для выяснения механизма реакции. То есть выяснения того, каким образом исходные вещества превращаются в продукты реакции. А такая информация совершенно необходима для управления различными реакциями, для увеличения выхода целевых продуктов и направления процесса по нужному пути. Наконец, для предотвращения возможных взрывов промышленных реакторов и увеличения мощности работы двигателя внутреннего сгорания или же тяги твердотопливной ракеты. Как писал в 1967 г. американский химик Кейт Лейдлер, «любое серьезное исследование механизма химического процесса должно быть прежде всего основано для измерения скоростей реакций и на изучении факторов, влияющих на эти скорости».

В течение столетий механизмы химических превращений оставались тайной за семью печатями. В начале XX века, изучая важнейшую для промышленности реакцию синтеза аммиака, немецкие химики ничего не знали о ее механизме. К оптимизации процесса они шли во многом ощупью, методом проб и ошибок. Так, при поиске катализатора для этого процесса Фриц Габер и его сотрудники в течение полутора лет (с 1910 г. до начала 1912 г.) провели около 6500 опытов, испытав тысячи самых разнообразных веществ в разных условиях. И хотя термодинамика обратимой реакции  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  была изучена достаточно хорошо, о ее механизме химики не могли даже догадываться. Ясно было только, что три молекулы водорода не могут одновременно столкнуться с молекулой азота и превратиться в две молекулы аммиака. Помимо невозможности «четверного столкновения», невозможен также одновременный разрыв шести химических связей (в молекуле азота  $\text{N}\equiv\text{N}$  тройная связь). Механизм этой с виду простой реакции был выяснен спустя много десятилетий немецким химиком Герхардом Эртлем из берлинского Института имени Фрица Габера. Эртлю удалось в деталях восстановить картину того, что происходит в процессе синтеза аммиака. Он идентифицировал все промежуточные частицы и доказал их участие в реакции, охарактеризовал структурные, энергетические и кинетические аспекты каждой элементарной стадии процесса, исполь-

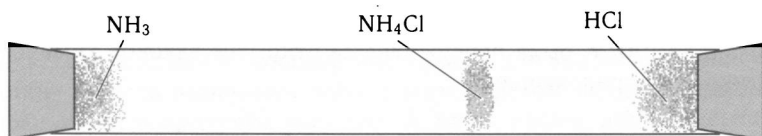
зую самые современные методы. Среди таких новых методов, помогающих химикам изучать механизмы реакций, — AES (оже-электронная спектроскопия), FTIR (ИК-спектроскопия с фурье-преобразованием), HREELS (спектроскопия потерь энергии электронов высокого разрешения), LEED (дифракция электронов низкой энергии), PEEM (микроскопия с фотоэлектронной эмиссией), SIMS (масс-спектроскопия вторичных ионов), UPS (ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия) и ряд других. За свои исследования Эртль в 2007 г. был удостоен Нобелевской премии по химии. Кстати, и самая первая Нобелевская премия по химии за 1901 г. была присуждена за открытие законов химической кинетики (см. приложение 2).

## § 10. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И ДИФFUЗИЯ

Хотя первое кинетическое исследование кинетики реакции было проведено для раствора, первые фундаментальные открытия в этой области были сделаны для реакций в газовой фазе. Дело в том, что физика газов была (и до сих пор остается) изученной намного лучше физики жидкостей, в частности, растворов. Молекулярно-кинетическая теория газов, разработанная во второй половине XIX века, дала толчок к пониманию того, как происходят химические реакции. Очевидно, что для того, чтобы молекулы прореагировали, они прежде всего должны столкнуться (исключение составляют только фотохимические и другие реакции, идущие под воздействием различных излучений). Отсюда следует, что реакция должна идти тем быстрее, чем чаще сталкиваются друг с другом молекулы реагентов. Поэтому каждый фактор, влияющий на частоту столкновений между молекулами, будет влиять и на скорость реакции.

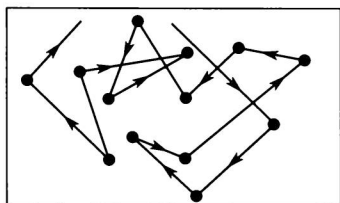
Важные закономерности, касающиеся столкновений между молекулами, дает молекулярно-кинетическая теория диффузии. Рассмотрим выводы этой теории на примере простого эксперимента. В газовой фазе аммиак практически мгновенно реагирует с хлороводородом. На этом основан известный опыт «дым без огня»: если поднести близко друг к другу две палочки, на концах которых закреплены кусочки ваты, смоченные концентрированными растворами соляной кислоты и аммиака, то немедленно появится белый «дым», состоящий из мельчайших кристалликов хлорида аммония  $\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ . Укрепим теперь эти ватки на двух пробках, которые вставим плотно с двух концов в стеклянную трубку, как показано на рис. 12. Трубка должна быть надежно закреплена. Вначале никаких изменений в ней не видно, но через некоторое время, зависящее от длины трубки (примерно полчаса), в средней ее части (ближе к ватке с раствором  $\text{HCl}$ ) появляется белое туманное

кольцо хлорида аммония. Он образовался в том месте, где встретились молекулы аммиака и хлороводорода, а это происходит в месте соприкосновения фронтов диффузии этих газов в воздухе. Молекулы аммиака примерно вдвое легче хлороводорода, поэтому фронт его диффузии продвигается в  $\sqrt{2} = 1,4$  раза быстрее. Во столько же раз расстояние от кольца хлорида аммония до конца трубки будет больше расстояния от этого кольца до другого конца, откуда диффундирует  $\text{HCl}$ .



**Рис. 12.** Эксперимент с диффузией аммиака и хлороводорода

На первый взгляд этот результат кажется довольно странным. Ведь если кто-нибудь прольет в помещении сильно пахнущее вещество, например, духи или нашатырный спирт, то запах очень быстро распространится по всей комнате. Однако в помещении воздух всегда находится в движении, его струи, невидимые глазу, захватывают пары вещества и разносят его по всему объему. Если поставить в комнате вентилятор, способствующий перемешиванию воздуха, запах распространится еще быстрее. В трубке, изображенной на рис. 12, нет «сквозняков», нет движения воздуха, поэтому молекулы  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$  перемещаются иначе, чем в комнате. Под действием теплового движения эти молекулы перемещаются, непрерывно сталкиваясь на своем пути с мириадами молекул воздуха (в  $1 \text{ см}^3$  их содержится при комнатной температуре около  $2,5 \cdot 10^{19}$ ).



**Рис. 13.** Схематическое изображение перемещения молекулы в газе

Такое перемещение называется диффузией. Хаотичное перемещение молекул от одного столкновения к другому напоминает броуновское движение частиц (рис. 13). Молекула, двигающаяся в газе

со скоростью  $u$ , в результате столкновения с другими молекулами, постоянно изменяет направление и скорость своего движения.

Если трубка имеет в длину 50 см, то при комнатной температуре продукт реакции появляется примерно через полчаса в 35 см от источника аммиака. Наблюдая описанный опыт, можно подумать, что молекулы в газах движутся довольно медленно. На самом деле они движутся исключительно быстро!

Среднюю квадратичную скорость молекул, в соответствии с молекулярно-кинетической теорией, можно вычислить по формуле  $u = \sqrt{3RT/M}$ , где  $T$  — абсолютная температура,  $M$  — молекулярная масса (кг/моль), тогда скорость получаем в единицах м/с. Если, как принято в химии, выражать молекулярную массу в г/моль, то подставляя в эту формулу вместо  $M$  (кг/моль) величину  $0,001M$  (г/моль), а также значение  $R = 8,314$  Дж/(моль · К) получим, что  $u = 158\sqrt{T/M}$ . Для самых легких молекул водорода ( $M = 2$  г/моль) при  $T = 20^\circ\text{C}$  (293 К)  $u = 1912$  м/с, что больше скорости артиллерийского снаряда! Возьмем самые тяжелые молекулы в газе:  $\text{UF}_6$  (гексафторид урана — твердое вещество, но при  $20^\circ\text{C}$  давление его паров составляет около 100 мм рт. ст., именно поэтому это вещество используют для разделения изотопов урана центрифужным методом). Для этих молекул  $M = 352$  г/моль, и при  $20^\circ\text{C}$   $u = 144$  м/с — скорость пистолетной пули. Для воздуха (средняя молекулярная масса 29 г/моль),  $u \approx 500$  м/с.

Таким образом, скорость молекул оказывается близкой к скорости звука в данном газе, что не удивительно, так как звук распространяется в результате передачи молекулами дополнительного импульса друг другу в момент столкновения. Импульс в заданном направлении периодически передается звучащим предметом близлежащим молекулам воздуха. Но так как молекулы движутся хаотически, а не строго в направлении распространения звука, скорость звука меньше средней скорости движения молекул почти в два раза. Так, скорость звука в воздухе при нормальных условиях равна 332 м/с, в углекислом газе — 258 м/с, в водороде — 1286 м/с. Для интересующих нас молекул  $\text{NH}_3$   $M = 17$  г/моль, и при  $20^\circ\text{C}$  эти молекулы движутся со средней скоростью  $u = 656$  м/с.

Поскольку столкновения молекул аммиака и хлороводорода с молекулами воздуха, которые тоже не стоят на месте, происходят совершенно случайно, путь данной молекулы от одного столкновения к другому представляется причудливой ломаной линией, например, такой, как на рис. 13. Расстояние  $s$ , на которое сможет переместиться молекула за время  $t$ , можно найти на основании так называемой теории о случайных блужданиях. Рассмотрим ее для случая одномерного движения вдоль прямой. Для такого случая давно была предложена забавная модель, которую англоязычные физики называли the drunkard's walk («прогулка пьяницы»). Пусть на прямой улице на расстоянии  $\lambda$  друг от друга стоят фонари, а в центре в точке  $O$  расположен кабачок. Поздно вечером из него вышел подвыпивший человек и пошел «домой», причем он не помнит, в какую сторону нужно идти. Дойдя до ближайшего фонаря, он около него отдыхает, а затем идет «дальше», опять с вероятностью 0,5 в любую сторону. Спрашивается, будет ли его расстояние  $s$  от начала

пути постепенно увеличиваться или человек будет курсировать туда-сюда, не отходя особенно далеко от кабачка?

Оказывается, при достаточно больших временах расстояние  $s$  может оказаться как угодно большим. Действительно, после первого «шага»  $s_1 = \pm \lambda$  (поскольку движение может происходить от нулевой точки и вправо, и влево). Нас интересует расстояние  $s$  независимо от направления, и чтобы избавиться от отрицательных значений, возведем это равенство в квадрат:  $s_1^2 = \lambda^2$ . Пусть теперь человек уже находится на расстоянии  $s_N$  от начала, где  $N$  — число пройденных им фонарей. Тогда после следующего шага расстояние станет равным  $s_{N+1} = s_N \pm \lambda$ . Снова возводим обе части равенства в квадрат:  $(s_{N+1})^2 = s_N^2 \pm 2s_N\lambda + \lambda^2$ . Если человек множество раз передвинулся на один шаг от точки  $s_N$  до точки  $s_{N+1}$  (или, что то же самое, это перемещение совершило один раз очень много людей), то члены  $+2s_N\lambda$  и  $-2s_N\lambda$  сократятся, так что  $(s_{N+1})^2 = s_N^2 + \lambda^2$ . И поскольку  $s_1^2 = \lambda^2$ , то  $s_2^2 = s_1^2 + \lambda^2 = 2\lambda^2$ ,  $s_3^2 = 3\lambda^2$  и т. д. То есть  $s_N^2 = N\lambda^2$ .

Одномерную модель легко распространить на трехмерную для диффузионного перемещения молекулы (или двумерную — для движения заблудившегося путника в лесу).

Для молекулы  $\lambda$  — это расстояние, которое молекула пролетает в среднем от одного столкновения до другого (эта величина называется средним свободным пробегом),  $N$  — общее число столкновений за время диффузии. Если бы молекула за время  $t$  летела по прямой со скоростью  $u$ , она бы проделала путь  $L = ut$ . Для молекулы аммиака за полчаса диффузии  $L = 1180$  км; такое разительное отличие от реального пройденного пути (35 см), связано с огромным числом столкновений  $N$  и постоянным изменением направления движения за это время. Общий путь молекулы за то же время можно найти, сложив все отрезки  $\lambda$ , пройденные за время диффузии, всего таких отрезков  $N$ . Итак, имеем:  $L = ut = N\lambda$ . Из этого соотношения и полученного ранее:  $s_N^2 = N\lambda^2$  легко исключить  $N$  и получить зависимость от времени смещения молекул за счет диффузии:  $s^2 = u\lambda t$ .

В опыте с аммиаком  $s_N = 0,35$  м,  $t = 30$  мин = 1800 с,  $u = 656$  м/с, откуда средний свободный пробег  $\lambda \approx 10^{-7}$  м = 0,1 мкм = 100 нм. Это значение хорошо согласуется со средним свободным пробегом молекул воздуха (70 нм) с учетом меньшего диаметра молекул аммиака. (Отметим, что при обсуждении опыта по диффузии аммиака и хлороводорода приведены лишь оценочные расчеты. Для получения более точных результатов следует учитывать, что аммиак и хлороводород диффундировали в воздухе, молекулы которого отличаются от молекул  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$  и массой, и сечением. Использование соответствующих поправок, в соответствии с законом диффузии Грэма, дает для отношения фронтов

диффузии аммиака и хлороводорода не 1,4, а 1,3. Однако поправки невелики, и все сделанные выводы остаются в силе.)

Таким образом, оказывается, что средний свободный пробег молекул в газах при атмосферном давлении измеряется долями микрона! Очевидно, что эта величина определяется прежде всего числом частиц в единице объема, т. е. давлением. Средний свободный пробег зависит, конечно, и от размера молекул: большие молекулы при прочих равных условиях будут чаще сталкиваться друг с другом, чем маленькие и поэтому длина их свободного пробега будет меньше. Однако концентрация (давление) влияет значительно сильнее. Так, на высоте 10 км (самая высокая гора)  $\lambda = 0,4$  мкм, на высоте 25 км (азростаты, сверхзвуковые самолеты)  $\lambda = 0,04$  мм, на высоте 85 км  $\lambda = 1$  см, на высоте 200 км (где уже летают спутники)  $\lambda = 1$  км, а на высоте 1300 км средний свободный пробег равен 3200 км, хотя среднее расстояние между частицами (это в основном нейтральные и заряженные атомы азота и кислорода) составляет менее 0,1 мм! Высокий вакуум, обеспечивающий большой свободный пробег молекул (десятки сантиметров), необходим, например, для работы кинескопа телевизора, других электровакуумных приборов. В противном случае электронный луч не сможет создавать картинку на экране, а будет просто «размазан» по нему.

Следует отметить, что «случайные блуждания» молекул принципиально отличаются от «блужданий» броуновской частицы. Броуновское движение объясняется ударами, которым подвергаются очень маленькие частицы, взвешенные в жидкости, со стороны молекул самой жидкости. Если броуновская частица велика, эти удары со всех сторон взаимно уравниваются и частица их практически не «чувствует». Для очень малых частиц удары с разных сторон в данный момент времени могут не уравниваться, и частица совершает случайные движения («блуждания») в разные стороны. Если через равные промежутки времени, например, через каждые полминуты, отмечать последовательные положения броуновской частицы в поле зрения микроскопа, а затем соединить эти положения прямыми линиями, то получится картинка, очень похожая на рис. 13. Разница лишь в том, что для молекулы от одного столкновения до следующего летят по прямой с постоянной скоростью, тогда как броуновская частица между двумя точками на графике совершает огромное множество маленьких перемещений. И, конечно, в отличие от броуновской частицы, движение молекул невозможно увидеть ни в какой микроскоп. Броуновское движение объяснил в 1904 г. М. Смолуховский, а ее математическую теорию разработал в 1905 г. А. Эйнштейн.

Различие между движениями молекул при разной длине пробега легко обнаружить экспериментально. Как известно, при возгонке иода

на воздухе появляются красно-фиолетовые пары: тяжелые молекулы иода, отрываясь от поверхности, медленно диффундируют в воздух. В лаборатории с помощью обычного масляного форвакуумного насоса с азотной ловушкой легко получить вакуум  $2 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. При таком вакууме  $\lambda = 2$  см, и молекулы легко достигают стенок сосуда в «свободном полете», без столкновений. С помощью диффузионного насоса легко получить давление  $6 \cdot 10^{-4}$  мм, при котором  $\lambda = 9,5$  см. Поэтому если кристалл иода возгонять в вакуумированной ампуле, никаких фиолетовых паров в ней не появятся, поскольку молекулы иода достигнут стенок ампулы и осядут на ней серым налетом за время, измеряемое микросекундами.

Выведенную формулу  $s^2 = \lambda l t$  можно применить и к случайному блужданию человека в отсутствие ориентиров, когда он может «крутиться на одном месте», многократно пересекая собственный путь. Для оценки параметра  $\lambda$  в этой ситуации профессор математики Московского государственного университета инженерной экологии (и доктор геолого-минералогических наук) Б. С. Горобец провел эксперименты со студентами на пустом стадионе. Оказалось, что с завязанными глазами и в тишине человек заметно отклоняется от прямой, пройдя уже 20 м. Это значение и можно принять за оценку величины  $\lambda$ . При скорости движения всего  $u = 2$  км/ч человек за 4 ч сможет пройти по прямой 8 км и выйти из не очень большого леса. Двигаясь же случайным образом без компаса и других ориентиров, он сможет сместиться от исходной точки лишь  $s$  лишь на 0,4 км (поскольку  $s^2 = \lambda l$ ). То же происходит и при блуждании в поле во время сильного тумана.

В полученной формуле  $s^2 = \lambda l t$  произведение  $\lambda l$  служит мерой коэффициента пропорциональности (коэффициента диффузии  $D$ ) в уравнении Фика, а именно,  $D = 1/3(\lambda l)$ . Этот коэффициент измерен для многих систем. Так, для аммиака в воздухе при нормальных условиях ( $0^\circ\text{C}$ , 760 мм)  $D = 1,9 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с. По данным описанного эксперимента коэффициент диффузии получается  $4,6 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с, что хорошо согласуется с литературными данными (опыт проводился при комнатной температуре и более низком атмосферном давлении, время появления продукта можно было определить визуально лишь приблизительно; не учитывалось, что молекулы аммиака диффундируют не в аммиаке, а в воздухе).

Что же будет, если в комнате пролить немного концентрированного раствора аммиака? Опыт показывает, что уже через полминуты во всей комнате будет чувствоваться сильный запах. Однако теория диффузии говорит другое. Поскольку  $s = \sqrt{Dt}$ , то при  $D = 4 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с и  $t = 60$  с  $s = 0,052$  м = 5,2 см. И даже за час ( $t = 3600$  с)  $s = 0,4$  м. Так что

запах аммиака или духов в воздухе распространяется не путем диффузии, а в результате конвективных потоков воздуха.

Значительно меньше коэффициенты диффузии в жидкостях: для спирта в воде при  $20^\circ\text{C}$   $D = 1,24 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ , для сахарозы —  $0,36 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ , для ионов серебра —  $1,65 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ . Диффузию в воде можно наблюдать, если в небольшой склянке приготовить желатиновое желе и после его застывания осторожно тонким пинцетом поместить в центр склянки маленький кристаллик «марганцовки». В воде перманганат калия диссоциирует с образованием ярко окрашенных ионов  $\text{MnO}_4^-$ , для которых коэффициент диффузии  $D$  равен примерно  $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ . Гель желатины представляет собой пространственную белковую сетку, которая не препятствует диффузии ионов, но предотвращает конвекционные потоки в жидкости. В результате диффузии окрашенных ионов вокруг кристалла образуется фиолетово-красный шарик, радиус которого будет медленно увеличиваться. Так, за 1000 с (около 17 мин) он станет равным лишь  $10^{-3} \text{ м} = 1 \text{ мм}$  (плюс размер кристаллика), и даже через 3 ч радиус шарика достигнет лишь 3,3 мм. (Постепенно малиновый цвет шарика будет изменяться на коричневый в результате восстановления перманганата желатиной.)

Этот эксперимент наглядно показывает, насколько медленно происходит диффузия в растворах, с чем необходимо считаться. Пусть, например, в растворе проводится реакция в присутствии твердого катализатора. Если катализатор очень активный, то лимитировать скорость процесса будет именно диффузия реагентов к его поверхности (реакция идет «в диффузионной области»). Поэтому для ускорения реакции раствор следует интенсивно перемешивать. Если же диффузионный подвод реагентов к катализатору происходит быстрее, чем работа самого катализатора, то перемешивание не ускорит процесс; говорят, что такая реакция идет «в кинетической области». Диффузия в растворе очень важна для электрохимических процессов, а также для множества биохимических реакций, идущих в живых клетках.

В твердых телах диффузия происходит, конечно, значительно медленнее. Тем не менее, с ней необходимо считаться. Например, если продукт герметично упаковать в полиэтиленовую пленку, проникновение сквозь нее кислорода воздуха может привести к вредным процессам. Коэффициент диффузии кислорода в полиэтилен высокой плотности равен  $1,7 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ . Тогда за сутки ( $8,64 \cdot 10^4 \text{ с}$ ) кислород проникнет в пленку на  $\sqrt{Dt} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ м} = 1,2 \text{ мм}$ , что больше толщины пленки! Во многих случаях приходится считаться даже с диффузией в металлах, особенно при повышенных температурах. Так, коэффициент диффузии железа в меди при  $450^\circ\text{C}$  равен  $2,4 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$ . Поэтому при соприкосновении горячих металлов при этой температуре атомы железа проник-

нут в медь на  $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 16 \text{ нм}$ , что значительно больше расстояния между атомами меди в металле (0,36 нм). Поэтому даже при комнатной температуре при длительном контакте тщательно отшлифованных металлических поверхностей (плитки Иогансена) возможно их слипание в результате взаимной диффузии атомов на расстояния, сравнимые с межатомными.

## § 11. ЧАСТОТА СТОЛКНОВЕНИЙ И СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

В предыдущем параграфе на основании простого эксперимента по встречной диффузии в газовой фазе аммиака и хлороводорода была сделана оценка среднего свободного пробега молекул при комнатной температуре при атмосферном давлении порядка 750 мм рт. ст. Эта величина в указанных условиях имеет порядок  $\lambda \approx 10^{-7} \text{ м}$ . Отсюда можно оценить такую важную характеристику как частота столкновений молекул в газовой фазе. Из формулы  $ut = N\lambda$  для общего пути, пройденного молекулой за время  $t$ , следует, что частота столкновений  $Z = N/t = u/\lambda = (656 \text{ м/с})/10^{-7} \text{ м} \approx 6,6 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ , т. е. более 6 млрд столкновений в секунду! Это значение было получено для молекул аммиака. Более крупные и тяжелые молекулы азота и кислорода движутся медленнее и частота их столкновений немного меньше, примерно  $4,7 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ .

Очевидно, что если бы химическая реакция между двумя газообразными соединениями А и В проходила при каждом столкновении молекул реагентов, такая реакция прошла бы мгновенно: ее скорость лимитировалась бы только частотой столкновений молекул  $Z$ . Действительно, пусть в колбе объемом 1 л при атмосферном давлении находится смесь равных частей реагентов А и В. Мольный объем газа при «обычных условиях» (комнатная температура и давление 750 мм рт. ст.) равен примерно 24 л. Тогда в колбе будет  $6 \cdot 10^{23}/24 = 2,5 \cdot 10^{22}$  молекул, из которых  $1,25 \cdot 10^{22}$  молекул вещества А и столько же молекул вещества В. Пусть за 1 с каждая молекула А испытывает примерно  $5 \cdot 10^9$  столкновений с другими молекулами, из которых половина ( $2,5 \cdot 10^9$ ) приходится на столкновения с молекулами В (столкновения А + А не приводят к реакции). Итак, всего в колбе за 1 с происходит  $2,5 \cdot 10^{22} \cdot 2,5 \cdot 10^9 \sim 6 \cdot 10^{31}$  столкновений между молекулами А и В, тогда как всего этих молекул порядка  $10^{22}$ .

Подведем некоторые итоги. Для осуществления химической реакции необходимы столкновения между молекулами реагентов, которые происходят в результате теплового движения молекул. Молекулы движутся с очень высокой средней скоростью, она зависит от их массы и

температуры газа (при комнатной температуре скорость составляет сотни метров в секунду). При этом они испытывают очень частые столкновения с другими молекулами (частота столкновений при атмосферном давлении исчисляется миллиардами за 1 с). Сопоставление общего числа столкновений с реальной скоростью химической реакции показывает, что лишь очень редкие столкновения приводят к химическому превращению.

Действительно, опыт показывает, что скорости реакции могут быть самыми разными; например, реакция между водородом и парами иода в указанных условиях практически не идет, и даже при температуре 200 °С она проходит наполовину лишь за 12 лет. Отсюда можно сделать вывод, что лишь ничтожная доля столкновений молекул приводит к химической реакции, тогда как подавляющее большинство столкновений оказывается «холостыми».

В этом заключалась первая трудность при создании теории, которая позволяла бы рассчитывать скорости химических реакций на основании молекулярно-кинетической теории газов. Вторая трудность заключалась в том, что с повышением температуры число столкновений между молекулами увеличивается незначительно (пропорционально  $\sqrt{T}$ ). Так, повышение температуры от 20° (293 К) до 30°С (303 К) увеличивает среднюю скорость движения молекул всего лишь в  $\sqrt{303/293} = 1,017$  раза, т. е. меньше, чем на 2%. В то же время скорость химических реакций часто очень сильно зависит от температуры и может, например, увеличиться в несколько раз при повышении температуры всего на 10°С. С указанными трудностями удалось справиться еще в XIX веке.

Ранее, говоря о скорости молекул, мы имели в виду среднюю квадратичную скорость. Однако разные молекулы могут иметь разную мгновенную скорость, а одна и та же молекула в разные моменты тоже может сильно менять свою скорость. Это происходит потому, что в результате столкновений молекулы непрерывно обмениваются скоростями и энергиями. Так, данная молекула в результате «удачного» столкновения может заметно увеличить свою скорость, тогда как при «неудачном» столкновении она может почти остановиться. Столкновения, а следовательно, изменения скорости происходят с каждой молекулой миллиарды раз в секунду. Именно поэтому мы в прошлом разделе говорили лишь о *средней* скорости молекул, о *среднем* свободном пробеге и т. д. И не следует забывать, что даже в небольшом объеме газа находится при обычных условиях огромное число молекул:  $2,7 \cdot 10^{19}$  в 1 см<sup>3</sup> (постоянная Лошмидта).

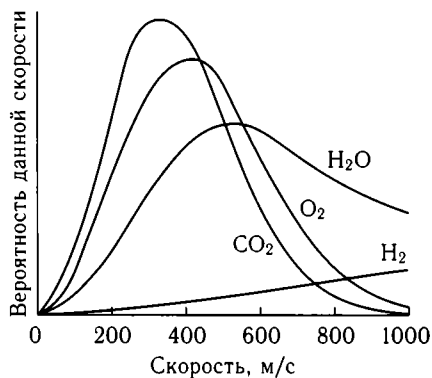
Если в данный момент времени «пересчитать» молекулы, обладающие определенными скоростями (такой подсчет сделал Максвелл), то окажется, что значительная часть молекул действительно имеет ско-

рость, близкую к средней. В то же время часть молекул будет обладать скоростью меньше средней (среди них можно найти и такие, которые практически «стоят на месте» — правда, их будет совсем мало), а часть молекул будут двигаться со скоростями больше средней. Чем сильнее скорость отличается от средней, тем меньше таких молекул. Вот как, например, распределяются по скоростям молекулы кислорода и азота (их массы, а следовательно, и средние скорости близки) в воздухе при обычных условиях:

менее 100 м/с	1%
от 100 до 300 м/с	25%
от 300 до 500 м/с	42%
от 500 до 700 м/с	24%
от 700 до 900 м/с	7%
более 900 м/с	1%

Если составить более подробную таблицу, например, с интервалами 10 м/с и представить ее в виде графика, то получим плавную диаграмму распределения молекул в воздухе по скоростям при комнатной температуре, известное как распределение Максвелла (рис. 14). По оси ординат показана доля молекул  $dN/N$ , обладающая данной скоростью.

На рисунке хорошо видно, что по мере как повышения, так и понижения скорости молекул в той части графика, где скорости выше



**Рис. 14.** Распределение молекул некоторых газов по скоростям при 25 °С

средней (т. е. правее и левее максимума), доля молекул, имеющих эту скорость, быстро уменьшается. Видно также, что скорости молекул и их распределение зависят от массы молекул. (Отметим, что среднеквадратичная скорость молекул не совпадает со скоростью, отвечающей максимуму кривой распределения; последняя равна  $u = \sqrt{2RT/M}$ , и, например, для молекул аммиака равна при 293 К 535 м/с.)

Чтобы прошла химическая реакция, необходимо разорвать или сильно ослабить химические свя-

зи в молекулах реагентов, для чего необходимо затратить энергию. В случае экзотермических реакций ее можно почерпнуть из кинетической энергии сталкивающихся молекул, однако, если молекулы движутся со

скоростями, близкими к средней скорости, их энергии обычно не хватает для протекания реакции. Действительно, самая прочная одинарная связь — в молекуле трития  $T_2$  (447,2 кДж/моль), ей немного уступает связь в молекуле водорода  $H_2$  (436,2 кДж/моль). Очень прочна тройная связь в молекуле оксида углерода  $CO$  (1070,3 кДж/моль). А одна из самых слабых химических связей — в молекуле азотистого ангидрида  $N_2O_3$  (40,6 кДж/моль). В то же время энергия молекул, соответствующая средней скорости, измеряется единицами кДж/моль. Действительно, кинетическая энергия моля молекул равна  $E = Mu^2/2$ , а поскольку  $u = \sqrt{3RT/M}$ , получаем для средней кинетической энергии  $E = 3RT/2$ . В это уравнение не входит масса: легкая молекула движется быстрее тяжелой, но ее масса меньше, потому их кинетические энергии равны. Таким образом, при температуре 20°C средняя энергия молекул равна 3,65 кДж/моль. (Следует отметить, что в случае многоатомных молекул их энергия в результате очень частых столкновений быстро обменивается между поступательной, колебательной и вращательной степенями свободы.)

Тогда вполне логично предположить, что реагировать будут лишь те молекулы, которые в момент столкновения обладают достаточной суммарной энергией. Такое предположение впервые было выдвинуто в 1867 г. австрийским физиком Л. Пфаундлером и затем развито шведским физикохимиком С. Аррениусом. Это предположение сразу позволило объяснить многие закономерности в химической кинетике. Та минимальная энергия, которой должна обладать молекула, чтобы вступить в химическую реакцию, называется энергией активации  $E_a$ . Доля активных молекул ( $\alpha$ ), способных в данный момент вступить в реакцию, определяется Больцмановским множителем:  $\alpha = \exp[-E_a/(RT)]$ . Как видно, эта доля очень сильно зависит как от энергии активации, так и от температуры. При этом число реагирующих в секунду молекул будет определяться произведением общего числа столкновений молекул  $A + B$  на долю активных столкновений. Обратная величина  $1/\alpha$  показывает, сколько в среднем соударений должна совершить молекула, чтобы «набрать» энергию активации и прореагировать при следующем столкновении.

Энергию активации измеряют обычно в джоулях и относят не к одной молекуле (это очень маленькая величина), а к молю вещества, как это делают при расчетах тепловых эффектов химических реакций, т.е. выражают в единицах Дж/моль или кДж/моль. Предполагается, что если суммарная энергия двух сталкивающихся молекул меньше энергии активации, то реакция не пойдет, а если равна или больше, то молекулы прореагируют. (Это самое простое предположение; в действительности при очень больших энергиях столкновения вероятность

реакции может снизиться, но в обычных экспериментах такие события не происходят).

Энергии активации для разных реакций определяют экспериментально (обычно из зависимости скорости реакции от температуры). Изменяться энергия активации может в довольно широких пределах, что видно из следующих примеров:

Реакция	$E_a$ , кДж/моль
$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$	200
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	186
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	165
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	113
$\text{H}_2 + \text{Br} \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$	74
$\text{H}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$	23
$\text{Cl}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$	2
$\text{Br}_2 (\text{r}) + \text{K} (\text{r}) \rightarrow \text{KBr} (\text{r}) + \text{Br} (\text{r})$	0

Таким образом, энергия активации большинства химических реакций значительно превышает среднюю кинетическую энергию молекул, которая при комнатной температуре составляет всего лишь около 4 кДж/моль и даже при температуре 1000°C не достигает и 10 кДж/моль. Встает вопрос, откуда берут энергию молекулы, чтобы вступить в реакцию, и что это за энергия?

Некоторые химические реакции берут энергию из внешних источников (воздействие света, радиации и т. п.). Если же таким источником является только теплота, то запастись энергией, необходимую для преодоления энергетического барьера (энергия активации) молекулы могут единственным способом — сталкиваясь с другими молекулами. При этом, как мы видели, энергия может запасаться в виде поступательной, колебательной, вращательной энергии. (При очень высоких температурах в результате столкновений возможно также возбуждение электронов, но здесь такие процессы не рассматриваются.) Какой же вид энергии важен для протекания той или иной реакции? Ответ на этот трудный вопрос был найден сравнительно недавно. Оказалось, что для экзотермических и термонеutralных реакций часто важна только кинетическая энергия поступательного движения частиц, тогда как для эндотермических реакций эффективна колебательная энергия. Бимолекулярное столкновение длится примерно  $10^{-13}$  с, и за это время даже очень высокая поступательная энергия молекулы не успевает перейти в колебательную, так что вероятность эндотермической реакции при столкновении резко снижается. Физические основы подобных процессов описаны, например, в книгах С. Я. Уманского Теория элементарных

химических реакций (Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2009); Теория элементарного акта химического превращения в газе (М.: МГУ, 2000).

Быстро ли должны двигаться молекулы реагентов, чтобы в момент удара прошла реакция? Оказывается, для многих реакций эта скорость настолько велика, что ее невозможно даже изобразить в масштабе рис. 14. Это можно пояснить на таком примере. Пусть в некоторой экзотермической реакции с участием кислорода молекулы  $O_2$  должны двигаться со скоростью лишь вдвое больше средней (т.е. 1200 м/с), чтобы при столкновении с молекулами второго реагента прореагировать. Оказывается, в таком случае реакция пройдет исключительно быстро уже при комнатной температуре, хотя, как видно из рис. 14, молекул  $O_2$ , обладающих скоростью 1200 м/с и более, при 20°C очень мало. И тем не менее, даже если таких «активных» молекул окажется всего лишь 0,001% ( $10^{-5}$  от общего их числа), этого будет более чем достаточно для мгновенной реакции! Действительно, в реакторе объемом 1 л при атмосферном давлении каждую секунду происходит почти  $10^{32}$  столкновений между молекулами реагентов. Значит, при сделанных предположениях реагировать каждую секунду будут  $10^{27}$  молекул  $O_2$ , что намного порядков превышает их общее число в реакторе. То есть вся реакция займет доли секунды. Так что доля активных столкновений 0,001% — это, оказывается, очень много! Чтобы реакция шла с «обычной», легко измеримой скоростью, доля активных молекул должна быть намного меньше; соответственно, скорость движения вступающих в реакцию молекул должна быть намного больше, чем удвоенная средняя скорость.

Интересно подсчитать, насколько же скорость (или энергия) сталкивающихся молекул должна превышать среднюю, чтобы реакция пошла с измеримой скоростью. Мы хотим, чтобы энергия столкновения достигала, например, 200 кДж/моль (такую энергию активации имеет, например, экзотермическая реакция отрыва атома кислорода от молекулы  $O_2$  молекулой CO). Будем для простоты считать, что молекулы движутся навстречу друг другу по одной прямой (если молекулы движутся под углом и удар происходит не «лоб в лоб», их энергии и скорости должны быть выше, чтобы реакция прошла). Массы молекул CO и  $O_2$  близки (в среднем  $M = 30$  г/моль), поэтому близки и средние скорости. При комнатной температуре (около 300 K) средняя скорость этих молекул  $u \approx 500$  м/с. При фронтальном столкновении молекул с одинаковой скоростью каждой из них достаточно иметь половину энергии активации  $E_a$ , чтобы реакция прошла. Такой энергии при  $M = 30$  г/моль соответствует скорость  $u \approx 1800$  м/с. Вот с какой огромной скоростью, которая в 3,6 раза превышает среднюю при комнатной температуре, должны двигаться навстречу друг другу молекулы CO и  $O_2$ , чтобы

удар оказался результативным. Поскольку энергия молекул пропорциональна квадрату их скорости, энергия активации для рассмотренного случая будет уже в 13 раз больше средней энергии молекул при 20 °С. При меньших скоростях и энергиях реакция не пойдет. И это — общее правило: для реакций, которые происходят не мгновенно, энергия активации значительно превышает среднюю энергию молекул.

Из формулы  $\alpha = \exp[-E_a/(RT)]$  следует, что доля активных столкновений очень быстро увеличивается с повышением температуры. Так, для реакции  $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$ , для которой  $E_a = 200$  кДж/моль, при  $T = 300$  К (27 °С) доля активных столкновений исключительно мала:  $\alpha \sim 10^{-35}$ . Поэтому при 300 К реакция идти не будет. Если сильно повысить температуру, например, до 600 К (327 °С), доля активных столкновений возрастет в  $4 \cdot 10^{17}$  раз! Теперь каждую секунду из общего числа примерно  $10^{32}$  столкновений молекул СО и О<sub>2</sub> к реакции будет приводить  $4 \cdot 10^{13}$  столкновений. Такая реакция уже идет, хотя и исключительно медленно. Ведь даже при неизменной такой скорости все  $10^{22}$  молекул реагентов прореагируют примерно за 250 млн лет! Наконец, при температуре 1000 К (1273 °С)  $\alpha \sim 3 \cdot 10^{-11}$  т.е. из каждых 30 млрд столкновений одно приводит к реакции. Это уже много, так как за 1 с в реакцию будут вступать  $3 \cdot 10^{21}$ , и реакция закончится быстро. (Отметим, что здесь мы рассматривали не суммарную реакцию горения оксида углерода, а лишь одну из ее стадий; в целом же реакция  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$  идет значительно быстрее, так как она относится к так называемым цепным реакциям. Механизм таких реакций будет рассмотрен позднее.)

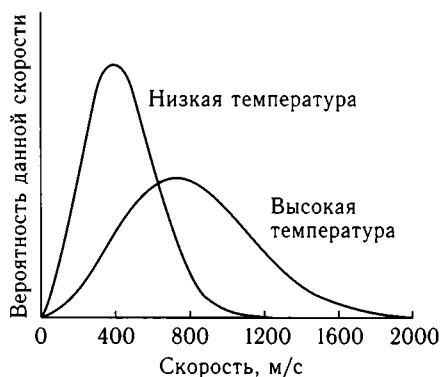
Для эндотермических реакций основную роль играет колебательная энергия молекул. К таким реакциям относятся, например, реакции распада:  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$  и др. Реакция  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  тоже начинается с распада молекул иода на атомы. Чтобы молекулы распались, они должны набрать необходимую колебательную энергию, которая тоже должна быть намного больше средней энергии молекул. Сделать это непросто по ряду причин. Во-первых, при каждом столкновении молекула может изменить свою колебательную энергию лишь на очень малую величину. При этом энергия на данном колебательном уровне не сохраняется неопределенно долго. Столкновения между молекулами приводят к тому, что избыточная колебательная энергия одной молекулы превращается во вращательную и поступательную энергию других молекул. И даже в изолированной молекуле происходит такое перераспределение разных видов энергии (именно поэтому трудно разорвать какую-то одну определенную химическую связь в молекулах, облучая их лазерным излучением с резонансной частотой, соответствующей частоте данного колебания).

Во-вторых, даже небольшое изменение колебательной энергии происходит далеко не при каждом столкновении: молекулы «не любят» заменять свою поступательную энергию на колебательную. Например, увеличение колебательной энергии молекул хлора при 20°C происходит лишь при одном столкновении из 30 тысяч. Не удивительно поэтому, что вероятность для данной молекулы запасти достаточное количество колебательной энергии очень мала, и что такой процесс «ступенчатого» запасаения колебательной энергии требует для нее колоссального количества столкновений. Поэтому лишь очень малая часть всех молекул реагентов имеет энергию, равную энергии активации, и способна к распаду (эта доля активных молекул определяется той же формулой Больцмана).

Теперь понятно, почему повышение температуры может так сильно увеличить скорость реакции. Средняя скорость (и энергия) молекул с повышением температуры увеличивается незначительно, но зато резко повышается доля «быстрых» (или «активных») молекул, обладающих достаточной для протекания реакции скоростью движения или достаточной колебательной энергией. Это положение можно проиллюстрировать сравнением графиков, показывающих распределение молекул в воздухе по скоростям при низкой и высокой температуре (рис. 15).

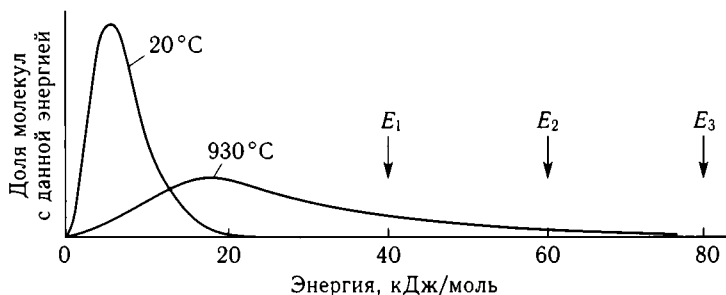
Видно, что с повышением температуры кривая как бы «расплывается» в сторону более высоких скоростей, а максимум кривой становится более низким и пологим, поскольку площадь под кривой остается прежней (она отражает общее число молекул). Теперь доля молекул, обладающих высокими скоростями, резко возрастает, соответственно увеличивается и скорость реакции. С понижением температуры кривая распределения молекул по скоростям (и энергиям) сильно «сжимается» и вытягивается вверх — распределение становится более узким. Например, для молекул кислорода при температуре  $-150^{\circ}\text{C}$  (123 K) средняя скорость равна 310 м/с, а средняя энергия — около 1,5 кДж/моль.

Аналогично тому, как на рисунках 14 и 15 показано распределение молекул по скоростям, на рис. 16 показано их распределение по энергиям. На этом рисунке особенно наглядно можно продемонстриро-



**Рис. 15.** Распределение молекул по скоростям при разных температурах

вать парадоксальное на первый взгляд реальное положение энергии активации на максвелловском распределении для большинства реакций. Пусть, например, некоторая реакция имеет  $E_a = E_1 = 40$  кДж/моль, тогда при  $20^\circ\text{C}$  доля активных молекул  $\alpha = 7 \cdot 10^{-8}$  и такая реакция пройдет при указанной температуре мгновенно, хотя по графику может показаться, что молекул с энергией 40 кДж/моль при  $20^\circ\text{C}$  вовсе нет! Пусть для другой реакции  $E_a = E_2 = 60$  кДж/моль, тогда  $\alpha = 2 \cdot 10^{-11}$ , и эта реакция при  $20^\circ\text{C}$  тоже пойдет очень быстро: при  $10^{32}$  столкновений в секунду реагировать будут  $2 \cdot 10^{21}$  молекул из общего числа  $10^{22}$ . И лишь реакция с  $E_a = E_3 = 80$  кДж/моль пойдет при указанных условиях медленно ( $\alpha = 5 \cdot 10^{-15}$ ). Очевидно, что при высоких температурах, например, при  $930^\circ\text{C}$  все три реакции пойдут исключительно быстро.



**Рис. 16.** Распределение молекул по энергиям при двух температурах

Из сказанного следует интересный вывод: для большинства реакций активные молекулы располагаются на самом «кончике хвоста» распределения молекул по энергиям (или скоростям), как это видно из рис. 16. Возникает вопрос: поскольку активных молекул в системе исключительно мало, то не закончится ли реакция после того, как эти молекулы прореагируют? Оказывается, нет. Если молекул очень много и сталкиваются они намного чаще, чем вступают в реакцию (а так обычно и бывает), то благодаря непрерывному обмену энергией при столкновениях доля «высокоэнергичных» молекул, способных вступить в реакцию, остается постоянной на всем протяжении процесса. Значит, по мере того, как богатые энергией молекулы вступают в реакцию и исчезают из реакционной смеси, превращаясь в молекулы продуктов, их место непрерывно занимают все новые и новые молекулы исходных веществ: распределение по энергиям непрерывно восстанавливается. При этом отношение активных молекул к общему их числу (т.е. величина  $\alpha$ ) остается постоянным. Конечно, по мере протекания реакции общее число молекул исходных веществ постоянно снижается, поэтому умень-

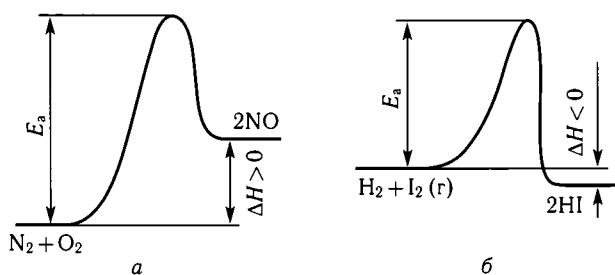
шается со временем и *общее число* активных молекул. В результате скорость реакции со временем падает.

Расчет скорости реакции с учетом не только общего числа столкновений между молекулами реагентов, но и доли активных молекул, энергия которых равна или превышает энергию активации, часто дает удовлетворительное соответствие с экспериментальными данными. Однако для очень многих реакций наблюдаемая на опыте скорость оказывается меньше рассчитанной по теории столкновений. Это объясняется тем, что для осуществления реакции недостаточно, чтобы суммарная энергия сталкивающихся молекул была больше энергии активации. Нужно еще, чтобы столкновение было удачным и «геометрически», т. е. молекулы должны в момент столкновения определенным образом ориентироваться относительно друг друга. Так, для реакции атома водорода с молекулой бромоводорода  $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$  очевидно, что продукты (молекула водорода и атом брома) не могут образоваться, если атом водорода подлетит к молекуле HBr со стороны атома брома (диаметр которого намного больше). Таким образом, при расчетах скорости реакций по теории столкновений, помимо энергетического, учитывают и стерический (пространственный) фактор для данной реакции.

Итак, посмотрим, что принципиально нового дало нам привлечение теории столкновений для понимания сути химических превращений.

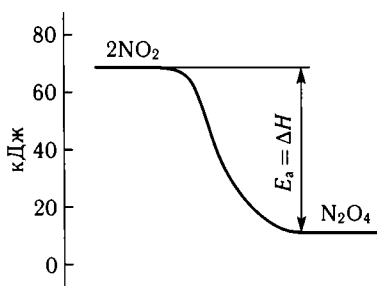
Ранее, при рассмотрении тепловых эффектов химических реакций, превращение молекул реагентов ( $\text{A} + \text{B}$ ) в молекулы продуктов ( $\text{C} + \text{D}$ ) трактовалось с термодинамической точки зрения как «восхождение на энергетическую гору» в случае эндотермических реакций или «спуск с горы» для экзотермических реакций. Теперь, рассмотрев некоторые кинетические закономерности, мы можем уточнить энергетику перехода исходных реагентов в продукты с учетом существования энергии активации. Молекулам реагентов, чтобы прореагировать, необходимо предварительно запастись дополнительной энергией, чтобы преодолеть энергетический барьер на пути к продуктам. Существенно, что такой барьер имеется и в случае экзотермических реакций, так что вместо простого «соскальзывания с горки» молекулам приходится предварительно «лезть в гору». Поэтому для всех реакций с ненулевой энергией активации профиль «энергетической горы» существенно меняется. Для эндотермических реакций, например,  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$  ( $\Delta H^\circ_{\text{реак}} = +90$  кДж на 1 моль NO), изменение энергии молекул при переходе от исходных веществ к продуктам будет таким, как на рис. 17, а, а для экзотермических реакций, например,  $\text{H}_2 + \text{I}_2 (\text{г}) \rightarrow 2\text{HI}$  ( $\Delta H^\circ_{\text{реак}} = -10$  кДж на 1 моль HI) — как на рис. 17, б. Чем выше энергия активации, тем труднее молекулам преодолеть энергетический барьер, и тем медленнее такая реакция протекает.

Из этих рисунков видно также, что для эндотермических реакций энергия активации никогда не может стать равной нулю: в лучшем случае она будет равна тепловому эффекту реакции  $\Delta H_{\text{реак}}$ . А вот для экзотермических реакций энергия активации вполне может быть равна нулю; такая реакция в газовой фазе или в растворах пойдет исключительно быстро, так как каждое столкновение молекул реагентов будет приводить к химическому превращению (учет геометрии молекул при их столкновениях, т. е. стерического фактора реакции, качественно не изменит этот вывод, так как общее число столкновений чрезвычайно велико).



**Рис. 17.** Энергетический профиль эндо- и экзотермической реакции с учетом энергии активации

Примером экзотермической реакции, в которой практически отсутствует энергетический барьер, может служить реакция димеризации диоксида азота, в результате которой из бурого  $\text{NO}_2$  образуется бесцветный димер  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Энергетический профиль этой реакции изображен



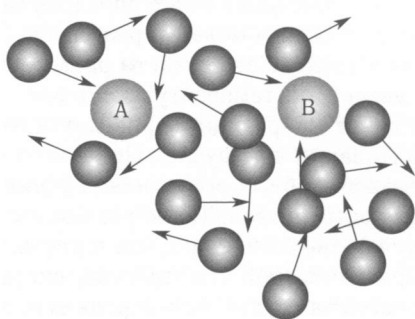
**Рис. 18.** Энергетический профиль экзотермической реакции с нулевой энергией активации

на рис. 18. Опыт показывает, что реакция  $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$  действительно идет очень быстро, тогда как обратная ей эндотермическая реакция диссоциации  $\text{N}_2\text{O}_4$  имеет заметную энергию активации (около 60 кДж/моль) и потому идет медленнее, особенно при температурах ниже комнатной. Для этой эндотермической реакции энергия активации практически совпадает с ее тепловым эффектом.

Теперь мы можем ответить на вопрос: почему очень многие термодинамически разрешенные реакции практически не идут. Причина проста: у этих реакций слишком высока энергия активации. При этом доля активных молекул так мала, что

скорость реакции близка к нулевой, и протекание такой реакции при данной температуре обнаружить практически невозможно. Трудно себе даже представить, что бы случилось, если бы все термодинамически разрешенные реакции могли идти без энергии активации. Так, кислород воздуха немедленно прореагировал бы со всем, что может гореть или окисляться. В первую очередь «пострадали» бы органические соединения, большинство из которых превратилось бы в диоксид углерода и воду. А если кислорода не хватило бы на все органические вещества, они сами распались бы на более простые соединения, поскольку эти процессы очень выгодны как из-за уменьшения энергии, так и из-за увеличения энтропии, как это было показано ранее. Таким образом, окружающий нас мир (включая и нас самих) является термодинамически неустойчивым и может существовать длительное время только благодаря наличию энергии активации, не позволяющей термодинамически выгодным реакциям идти быстро.

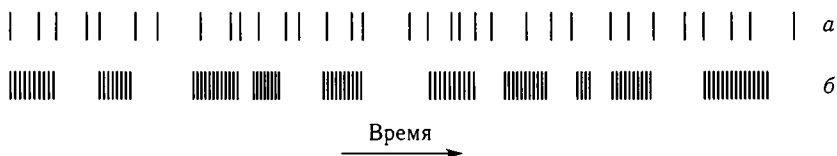
До сих пор мы рассматривали только газофазные реакции, поскольку движения молекул в них хорошо изучено. А что будет, если реакция идет в растворе? Чтобы сравнить такую реакцию с газофазной, необходимо исключить специфическое влияние растворителя: диссоциацию молекул на ионы, образование комплексов с молекулами растворителя и т. п. Однако и в отсутствие специфических взаимодействий молекулы реагентов А и В в растворе тесно окружены молекулами растворителя (как показано на рис. 19) и потому не могут участвовать в таких же двойных соударениях, как в газовой фазе. Сближение частиц А и В, необходимое для осуществления реакции  $A + B$ , реализуется путем взаимной диффузии. Для непосредственного сближения молекул реагентов окружающие их молекулы растворителя (которые сами находятся в непрерывном движении и «перескакивают» с места на место) должны разойтись и «уступить свое место» молекулам А и В. После этого эти молекулы оказываются в клетке растворителя и не могут немедленно из нее выйти. Прореагируют ли они при первой же такой встрече?



**Рис. 19.** Схематическое изображение встречи реагентов А и В, окруженных молекулами растворителя

В растворителях средней вязкости (например, в воде) молекулы А и В в клетке испытывают в среднем несколько сотен очень частых «столкновений» друг с другом. И если при этом они не прореагируют, то вый-

дут из клетки и будут искать новых «случайных встреч» с партнерами. В случае высокой энергии активации для реакции  $A + B$  молекула  $A$  должна столкнуться с молекулой  $B$  огромное число раз, например,  $10^{13}$ . Если на отрезке времени обозначить столкновения черточками, то в этом случае реакция в газе принципиально не будет отличаться от реакции в «инертном» растворителе: неважно, каким способом молекула  $A$  набирает необходимое число столкновений — в результате неупорядоченных столкновений в газовой фазе (рис. 20, а) или же набирая то же число столкновений порциями по несколько сотен (рис. 20, б).



**Рис. 20.** Схематическое представление соударений молекул реагента  $A$  с молекулой реагента  $B$  в газовой фазе (а) и в растворе (б). Каждый штрих соответствует соударению молекул реагентов  $A + B$

Однако если энергия активации настолько мала, что для реакции достаточно уже нескольких сотен столкновений, то молекула  $A$  прореагирует с молекулой  $B$  уже при первой встрече. Значит, скорость реакции (очень быстрой) будет определяться уже не энергией активации, а частотой встреч молекул реагентов. Эта величина определяется диффузией и зависит от вязкости растворителя. Последняя же, в свою очередь, зависит от температуры. Значит, попытка измерить энергию активации такой реакции приведет к тому, что будет измерена... энергия активации диффузии! Причем одно и то же значение будет получено независимо от того, какая реакция изучается, если неизменным остается растворитель. Такие реакции называются реакциями, лимитируемые диффузией. Понятно, что в растворителях высокой вязкости (глицерин при комнатной температуре, спирт при низких температурах) встречи реагентов будут более редкими, но после встречи пара  $A + B$  будет оставаться в клетке растворителя намного дольше.

## § 12. УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА И ЕГО ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

В предыдущем параграфе было показано, что скорость реакции (обозначим ее, не давая пока точного определения, буквой  $w$ ) зависит как от общей частоты столкновений молекул реагентов  $Z$ , так и от доли активных столкновений:  $w = \alpha Z$ . Подставив зависимость величины  $\alpha$  от энергии активации и температуры, получим уравнение

Аррениуса в форме  $w = Z \exp[-E_a/(RT)]$ . Поскольку скорость реакции изменяется со временем (изменяются концентрации реагентов), при использовании уравнения Аррениуса в указанной форме обычно имеют в виду начальную скорость. Скорость большинства известных реакций подчиняется уравнению Аррениуса.

Поскольку частота столкновений слабо зависит от температуры, скорость реакции определяется в основном экспоненциальным множителем. После логарифмирования приведенного выше уравнения получаем:  $\ln w = \text{const} - (E_a/R)(1/T)$ . Таким образом, логарифм скорости реакции должен линейно зависеть от обратной температуры; такие координаты носят название аррениусовских. Из тангенса угла наклона прямой (она имеет отрицательный наклон) легко определить энергию активации реакции. Из теории ошибок следует, что эта величина определяется тем точнее, чем шире температурный интервал, в котором проводится измерения.

Из уравнения Аррениуса следует, что если энергия активации для некоторой реакции мала и соответственно доля активных столкновений велика, то такая реакция пойдет быстро. При этом ее скорость будет мало зависеть от температуры, потому что она будет определяться общим числом столкновений молекул. И наоборот, чем больше энергия активации, тем более резко увеличивается скорость реакции с повышением температуры. Уравнение Аррениуса позволяет рассчитать, как изменится скорость данной реакции при измерении температуры, если известна энергия активации этой реакции. И здесь возникает некий парадокс.

Для приблизительной оценки влияния температуры на скорость реакции в «школьной химии» приводится правило, которое сформулировал голландский химик Якоб Вант-Гофф: повышение температуры на  $10^\circ\text{C}$  приводит к увеличению скорости в 2–3 раза (эта величина называется температурным коэффициентом реакции,  $f$ ). Из изложенного выше следует, что это правило, очевидно, не согласуется с уравнением Аррениуса. Действительно, ускорение реакции при повышении температуры зависит как от энергии активации, так и от температуры. Например, реакция диоксида углерода со щелочным раствором с образованием гидрокарбонат-иона ( $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$ ) имеет энергию активации 38,2 кДж/моль, поэтому при повышении температуры, например, от  $50$  до  $60^\circ\text{C}$  эта реакция ускорится всего в 1,5 раза, при более высоких температурах ускорение будет еще меньше. В то же время реакция распада этилбромиды на этилен и бромоводород ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$ ) с энергией активации 218 кДж/моль ускорится при повышении температуры от  $100$  до  $110^\circ\text{C}$  в 6,3 раза. Эти и многие другие факты не соответствуют «правилу Вант-Гоффа».

Это чисто эмпирическое правило, не имеющее, в отличие от уравнения Аррениуса, четкого физического смысла; оно применимо далеко не для всех реакций, имеет лишь исторический интерес и потому в современной науке не используется. В подавляющем большинстве учебников и монографий по химической кинетике оно даже не упоминается. В фундаментальной двухтомной монографии «Курс физической химии» под ред. Я. И. Герасимова (М.: Химия, 1966. Т. II. С. 42) говорится, что это правило «носит весьма приближенный характер и имеет малую практическую ценность». Однако знакомство с этим правилом полезно, если задаться вопросом, как же и почему оно появилось.

Вант-Гофф сформулировал эмпирическое правило, носящее его имя, более века назад, когда экспериментальная техника позволяла изучать кинетику только таких реакций, которые идут с удобной для измерения скоростью, т. е. не слишком быстро и не слишком медленно. Например, заканчиваются за час или два (но не за минуту и не за год). Представим себе химика времен Вант-Гоффа, который взялся изучать реакцию с энергией активации 200 кДж/моль. Такая реакция при комнатной температуре будет идти настолько медленно, что ее скорость (а следовательно, и температурный коэффициент) он измерить не сможет. С удобной для измерения скоростью такая реакция пойдет лишь при повышенных температурах. Если же энергия активации реакции мала (положим, 20 кДж/моль), то при комнатной температуре она будет идти слишком быстро, и химику нужно было сильно понижать температуру, чтобы измерить скорость (и температурный коэффициент) такой реакции. Современная экспериментальная техника позволяет изучать и исключительно быстрые, и очень медленные реакции, для которых температурный коэффициент может быть и заметно меньше 2, и значительно больше 3.

Из уравнения Аррениуса следует, что правило Вант-Гоффа ( $f = 2-3$ ) будет выполняться только при определенных соотношениях между температурой и энергией активации. А именно:

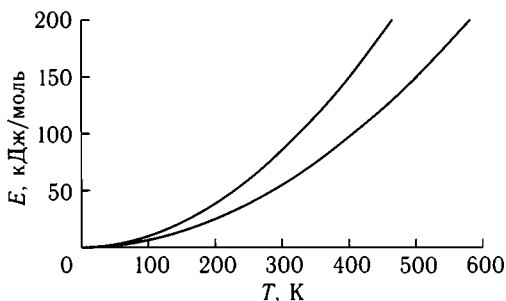
$$f = \frac{w(T+10)}{w(T)} = \exp \left[ \frac{10E_a}{RT(T+10)} \right].$$

Это соотношение можно переписать в виде

$$E_a = \frac{R \cdot \ln f \cdot T(T+10)}{10} = 0,83 \ln f \cdot T(T+10).$$

Мы получили уравнение параболы, причем физический смысл имеют только положительные значения. Конечно, энергия активации не является функцией температуры; это соотношение просто удобно, чтобы показать на графике область применимости правила Вант-Гоффа. Эта об-

ласть ограничена двумя ветвями параболы: при  $f=2$   $E_a = 0,58T(T+10)$ , а при  $f=3$   $E_a = 0,91T(T+10)$ , как это показано на рис. 21. Под нижней ветвью значения  $E_a$  и  $T$  соответствуют  $f < 2$ , а над верхней ветвью —  $f > 3$ .



**Рис. 21.** Правилу Вант-Гоффа соответствует область, находящаяся между двумя параболами

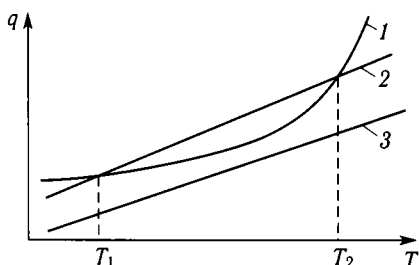
Приведем теперь несколько примеров, иллюстрирующих применение уравнения Аррениуса.

**Пример 1.** Уравнение Аррениуса исключительно важно для расчета промышленных процессов и предотвращения возможных взрывов. Действительно, если реакция экзотермическая, то при недостаточном теплоотводе температура реакционной смеси будет повышаться, а с ней будет расти и скорость реакции, и пропорциональная ей скорость выделения тепловой энергии. Повышение температуры, в свою очередь, ускоряет выделение теплоты, что еще больше повышает температуру... В результате такого процесса реакция может, как говорят химики, «пойти вразнос» — смесь вскипит и выплеснется из реакционного сосуда, который может даже взорваться, если выделяющиеся газы и пары не найдут быстрого выхода из реактора. Что нужно сделать, чтобы предотвратить взрыв?

Зависимость скорости реакции от температуры задается, как мы знаем, уравнением Аррениуса. Для экзотермической реакции скорость тепловыделения  $q$  (Дж/с) пропорциональна скорости реакции, следовательно, скорость тепловыделения имеет такую же температурную зависимость:  $q = q_0 \exp[-E_a/(RT)]$ , где  $q_0$  — константа. График этой зависимости представлен кривой 1 на рис. 22. Крутизна кривой определяется энергией активации конкретной реакции.

Итак, по мере протекания реакции температура реакционной смеси начинает повышаться — сначала медленно, а затем все быстрее, в соответствии с экспоненциальным членом в уравнении Аррениуса. Однако

на повышение температуры идет не вся выделяющаяся в реакции теплота — часть ее уходит в окружающую среду через стенки реакционного сосуда (или через охлаждающий контур внутри него). Скорость потери теплоты реактором определяется, при прочих равных условиях, разностью температур между стенками



**Рис. 22.** Температурная зависимость скорости тепловыделения (кривая 1) и скорости теплоотвода (прямые 2 и 3)

стенками реактора и окружающей средой, т.е. зависимость здесь не экспоненциальная, а линейная. Пусть, например, скорость потери теплоты задается прямой 3, а скорость тепловыделения в реакции — кривой 1. В таком случае при любой температуре каждую секунду в колбе будет выделяться больше теплоты, чем ее отводится от реактора в окружающую среду (это может быть, например, воздух или

охлаждающая вода). Разность между теплоприходом и теплоотдачей (а как видно из рисунка, эта разность возрастает с повышением температуры) пойдет на разогрев реакционной смеси. А так как разогрев происходит с ускорением, процесс выйдет из-под контроля...

Увеличим тем или иным способом скорость теплоотвода (прямая 2 на рисунке). Это можно сделать, например, путем хорошего перемешивания реакционной смеси (в отсутствие перемешивания возникает градиент температур от центра реакции к стенкам сосуда). При этом графики тепловыделения и теплоотвода будут пересекаться. Возникает интересная ситуация: скорость тепловыделения равна скорости теплоотвода сразу при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$ . Посмотрим, к чему это приведет.

Если температура в реакторе  $T_p < T_1$ , т.е. скорость тепловыделения за счет реакции больше, чем скорость теплоотвода, температура смеси будет повышаться, пока не достигнет значения  $T_1$ . Если исходная температура в реакторе  $T_p > T_1$ , т.е. скорость теплоотвода больше скорости тепловыделения, реакционная смесь начнет охлаждаться, пока ее температура не понизится до  $T_1$ . Значит,  $T_1$  — устойчивая точка: при случайном отклонении температуры в любую сторону система сама вернется к этой температуре. Например, если  $T_1 = 50^\circ\text{C}$ , холодная реакционная смесь сама нагреется до этой температуры, а затем разогрев прекратится.

Рассмотрим теперь вторую точку  $T_2$ , пусть она расположена при  $85^\circ\text{C}$ . Тогда при  $T_p < 85^\circ\text{C}$  температура самопроизвольно снизится до  $50^\circ\text{C}$ . Но если  $T_p > 85^\circ\text{C}$ , начнутся неприятности: скорость тепловыделения



сначала чуть-чуть, а затем все больше начнет превышать скорость теплоотвода. Значит, точка  $T_2$  неустойчивая: стоит немного превысить эту температуру, как реакция станет неуправляемой: произойдет тепловой взрыв. Чтобы избежать этого, и химики-исследователи в лабораториях, и химики-технологи на заводах могут предпринять ряд мер. Если это возможно, реакцию ведут с разбавленными растворами, тогда скорость тепловыделения уменьшается в соответствии с уменьшением скорости реакции. Ускорить теплоотвод можно охлаждением реактора холодной водой, а также перемешиванием реакционной смеси (это предотвращает перегрев реакционной смеси вдали от холодных стенок). При лабораторных органических синтезах стандартный способ избежать перегрева — периодическое добавление в реакционный сосуд кусочков льда с непрерывным наблюдением за температурой смеси.

**Пример 2.** На упаковке замороженного продукта (пицца, импортированная из Италии) было написано, что его можно хранить в обычной камере холодильника ( $5^{\circ}\text{C}$ ) в течение суток, в морозильнике, отмеченном одной звездочкой \* ( $-6^{\circ}\text{C}$ ), — неделю, двумя звездочками \*\* ( $-12^{\circ}\text{C}$ ) — две недели, а в морозильнике со значком \*\*\* (что означает температуру в нем  $-18^{\circ}\text{C}$ ) — 9 месяцев. Это стандартные температуры для холодильников разных годов выпуска. На первый взгляд, кажется, что разница в сроках хранения при  $-6$  и  $-12$  градусах слишком мала. Так ли это? И можно ли по этим данным определить, при какой температуре срок хранения составит, например, четыре месяца?

Предположим, что скорость порчи продукта подчиняется уравнению Аррениуса. Действительно, как будет показано в других примерах, очень многие химические, биохимические и даже биологические процессы описываются этим уравнением, во всяком случае, в некотором температурном интервале. Пищевой продукт — сложная система, в которой трудно выделить определенные процессы, ведущие к ухудшению качества. Так же трудно предложить для описания этих процессов простую математическую модель, адекватно описывающую скорость порчи продукта. Ведь продукт может портиться и из-за размножения в нем микроорганизмов, и от многих химических реакций, в том числе ферментативных, таких как окисление липидов, разложение витаминов и т. п. Энергия активации для таких процессов может быть самой разной — от 40 кДж/моль для простых реакций гидролиза жиров до 600 кДж/моль для термической деструкции. Кроме того, при замораживании, особенно при не очень низких температурах, многие вещества будут концентрироваться в незамерзшей водной фазе (в зависимости от конкретной фазовой диаграммы), что приведет к ускорению реакции.

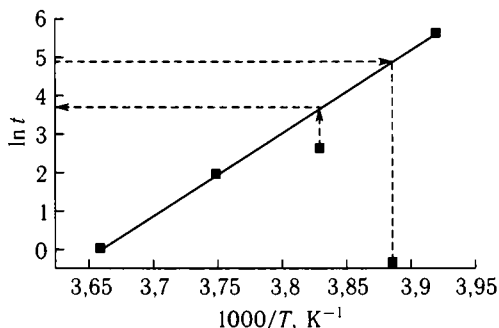
Тем не менее, экспериментальные данные часто описываются простыми кинетическими закономерностями. Действительно, к концу сро-

ка хранения продукта он не может испортиться ни на 5, ни даже на 0,05% (представьте себе 50 мг плесени или масляной кислоты с резким запахом в 100 г мяса!). Значит, потеря «качества» продукта (что бы под этим ни подразумевалось) за время хранения неизбежно будет описываться прямой. Отсюда следует, что скорость этого процесса  $w$  постоянна при данной температуре  $T$  и потому обратно пропорциональна времени хранения  $t$ . В таком случае уравнение Аррениуса для скорости порчи пищи должно описываться уравнением Аррениуса:  $t = 1/w = \text{const} \cdot e^{E/(RT)}$  независимо от механизма порчи.

Для проверки этого предположения составляем таблицу (вместо  $1/T$  удобнее откладывать на графике  $1000/T$ ):

$t$ , суток . . . . .	1	7	14	$\approx 275$
$\ln t$ . . . . .	0	1,95	2,64	5,62
$T$ , °C . . . . .	0	-6	-12	-18
$T$ , K . . . . .	273	267	261	255
$1000/T$ , K <sup>-1</sup> . . . .	3,66	3,75	3,83	3,92

Из графика зависимости  $\ln t$  от  $1000/T$  (рис. 23) видно, что точки для 0, -6 и -18°C очень хорошо ложатся на прямую (что само по себе удивительно, поскольку времена хранения продуктов всегда округляют). Однако точка для -12°C ( $1000/T = 3,83$ ) явно выпадает из графика и лежит заметно ниже. «Подтягивая» эту точку к прямой (при данной температуре!) получаем, что этой температуре должно соответствовать значение  $\ln t = 3,7$ , откуда  $t = e^{3,7} = 40,4$  суток (около 6 недель или 1,5 месяца). Так что в описании на упаковке — явная ошибка.



**Рис. 23.** Аррениусовский график для зависимости времени хранения пищи  $t$  от обратной температуры

По этому графику теперь легко находим, что времени хранения 4 месяца (около 120 суток) соответствует  $\ln t = 4,80$ , откуда  $1000/K = 3,88$  и  $T = 258 \text{ K} = -15^\circ\text{C}$ . Кстати, если не строить график, а просто «вбить»



исходные данные в какую-нибудь программу, она быстро подгонит с помощью м.н.к. все четыре точки под «наилучшую» прямую, выдаст среднеквадратичную ошибку, дисперсию и т. п., но при этом можно легко не заметить ошибку в исходных данных!

Из полученной прямой получаем  $E_a = 180$  кДж/моль. Как это принято для сложных процессов, полученную величину следует считать «эффективной» ( $E_{эф}$ ) или «экспериментальной» ( $E_{эксп}$ ) энергией активации — если нет данных, что она относится к какому-либо определенному процессу. Получив экспериментальные данные для хранения продукта (или для любого другого процесса) в определенном температурном интервале, можно относительно надежно интерполировать результаты на любые промежуточные температуры, как это сделано в данном случае. Однако экстраполяцию графика за пределы экспериментальных данных всегда следует проводить с осторожностью, особенно если экстраполяция выходит далеко за эти пределы.

**Пример 3.** Альпинисты знают, что в горах трудно сварить яйцо, и вообще любую пищу, требующую более или менее длительного кипячения. Качественно причина этого понятна — с понижением атмосферного давления уменьшается температура кипения воды. Раньше мы уже подсчитывали, насколько снижается эта температура. А сильно ли это сказывается на процессах варки пищи? Сколько времени потребуется, например, чтобы сварить вкрутую яйцо в г. Мехико, расположенном на высоте 2265 м, где нормальным считается давление 580 мм рт. ст.?

Вода при таком пониженном давлении, указано в первой части, кипит при 93°C. Нам надо рассчитать, во сколько раз при этом замедлится реакция «свертывания» (денатурации) белка — именно этот процесс переводит жидкий прозрачный растворимый в воде яичный белок в белую упругую нерастворимую массу. Для этого необходимо знать энергию активации этой реакции (ее химическая сущность нас сейчас не интересует). Эта энергия была измерена и оказалась очень большой по сравнению со многими другими химическими реакциями — порядка 400 кДж/моль (она может несколько отличаться для различных белков). В таком случае понижение температуры от 100 до 93°C (т. е. от 373 до 336 К) приведет к очень сильному замедлению реакции, а именно, в  $\exp[(400000/8,31)(1/366 - 1/373)] = 11,8$  раза. И если житель равнинной местности варит яйцо вкрутую, положим, 5 мин, то получается, что хозяйка в Мехико должна варить его  $5 \cdot 11,8 = 59$  мин, т. е. целый час!

Однако опыт это не подтверждает: яйцо при такой температуре варится хотя и дольше, но не настолько. В чем тут дело? Энергию активации для процессов денатурации белков получали, конечно, не путем наблюдения за варящимися яйцами. За денатурацией следили, например,

по помутнению водного раствора белка при разных температурах (метод турбидиметрии). Яйцо же, даже если его опустить в кипяток, должно сначала прогреться. Предположим, на прогрев требуется 4,5 мин (точнее эту задачу можно решить с использованием уравнения температуропроводности для тела сферической формы). Тогда может оказаться, что при 100°C денатурация на самом деле происходит не за 5, а за 0,5 мин! («Домашний» эксперимент по наблюдению за яичным белком в тонком капилляре, опущенном в кипящую воду, показывает, что это происходит еще быстрее.) И замедление варки яйца следует отсчитывать от 0,5 мин, т. е. на денатурацию должно уйти  $0,5 \cdot 11,8 = 5,9$  мин и еще 4,5 мин на прогрев, всего — немногим больше 10 мин.

Еще большее расхождение между теорией и экспериментом получится, если оценить время, которое потребуется для варки яйца альпинисту на высоте 6000 м, где давление равно 354 мм рт.ст. и вода кипит при 80°C. Реакция денатурации яичного белка замедлится теперь в  $\exp[(400000/8,31)(1/353 - 1/373)] \approx 1500$  раз. Если не учитывать время на прогрев яйца, то для времени варки получим  $5 \cdot 1500 = 7500$  мин или более 5 суток! Можно только догадываться, сколько воды и топлива надо было бы запастись, если бы дело обстояло именно так. Но если отсчитывать увеличение варки не от 5, а от 0,5 мин, то варить его (без учета 4,5 мин на прогрев яйца) придется уже «только» 0,5 суток... Именно поэтому альпинисты и не варят яйца (и другую пищу) на больших высотах.

Вопрос о скорости приготовления различных продуктов путем тепловой обработки важен не только при варке яиц. Замедление процессов приготовления пищи с понижением температуры кипения воды реально существует и с ним приходится считаться. Именно поэтому жители высокогорья предпочитают варке пищи ее жарку: температура сковородки, в отличие от температуры кипящей воды в кастрюле, не зависит от атмосферного давления. Если же повысить температуру кипения воды, время готовки можно резко уменьшить. В книгах по кулинарии можно прочитать, что в обычной кастрюле говядина варится 2–3 часа, компот из яблок — 10–15 мин, а в скороварке — соответственно 25–30 мин и 2 мин. В первой части мы оценили температуру кипения воды в кастрюле-скороварке. Она оказалась равной при 118°C. Поскольку ускорение процесса при таком повышении температуры везде одинаковое (примерно в шесть раз), это позволяет оценить энергию активации этих процессов:  $E_a = R \ln[6/(1/373 - 1/391)] \approx 120$  кДж/моль.

Мы рассмотрели лишь несколько примеров применения уравнения Аррениуса, относящиеся к различным областям химии. Однако оно может быть справедливым и в других, самых неожиданных областях, которые на первый взгляд к химии никакого отношения не имеют.



**Пример 4.** В 2000 г. группа сотрудников факультета биохимии и фармацевтики университета г. Росарио (Аргентина) опубликовала результаты захватывающих экспериментов. Они измеряли среднюю скорость бега рыжих муравьев при 15 разных температурах окружающего воздуха (опыты проводили в феврале и июне, т. е., как писали авторы, в конце лета и осенью, когда температура изменялась от 32 до 9°C). Поскольку муравьи — пойкилотермные (холоднокровные) существа, скорость биохимических реакций в них зависит от температуры окружающей среды, которая равна температуре тела муравья.

Предполагая, что скорость бега муравья, как и других жизненных процессов, подчиняется уравнению Аррениуса, исследователи построили в аррениусовских координатах график зависимости этой скорости от температуры. Оказалось, что точки на графике с учетом разброса данных ложатся на две прямые. Эти прямые пересекаются при 15,8°C. При более высоких температурах (левая часть графика) наклон менее крутой и соответствует энергии активации 52 кДж/моль, тогда как при низких температурах (правая часть графика) наклон вдвое круче:  $E_a = 104$  кДж/моль. (Конечно, здесь имеется в виду не «моль муравьев» — такое количество их, как легко проверить расчетом, не поместилось бы на земном шаре; смысл этого «моля» будет обсужден чуть позже.)

Аргентинские ученые предположили, что при понижении температуры ниже 16°C происходит затвердевание феромонов — биологически активных веществ, по которым муравьи находят дорогу. Твердые феромоны испаряются медленнее, что и сказывается на результатах «забега». Однако это предположение оказалось неверным. В действительности сокращение мышц муравьев — сложный биофизический и биохимический процесс, состоящий из многих стадий. В таких случаях определяемая экспериментально энергия активации относится к самой медленной, так называемой лимитирующей стадии. Изменение энергии активации всего процесса означает изменение именно в этой стадии. В данном случае лимитирующей стадией должно быть сокращение мышц муравья. В этом процессе важную роль играют «энергетические станции» клеток — митохондрии. Причем известно, что в них происходит обратимый фазовый переход в жироподобное бислое мембран митохондрий как раз при 15–18°C. Ниже этой температуры резко замедляются некоторые процессы в митохондриальных мембранах, в том числе синтез аденозинтрифосфата (АТФ), который снабжает мышцы энергией.

Применение уравнения Аррениуса к биологическим процессам этим примером далеко не исчерпывается. Американский химик Кейт Лейдлер, написавший несколько учебников по химической кинетике, в сво-

их популярных лекциях упоминал следующие малоизвестные примеры. Так, в определенном температурном интервале скорость (вернее, частота) «пиликанья» сверчков подчиняется, хотя и не вполне строго, закону Аррениуса, плавно увеличиваясь от 14,2°C до 27°C, с эффективной энергией активации 51 кДж/моль. Интересно, что по частоте стрекотаний можно достаточно точно определить температуру: надо подсчитать их число за 15 секунд и прибавить 40 — получится температура в градусах Фаренгейта (американцы в быту до сих пор пользуются этой температурной шкалой).

Частота вспышек светлячков за 1 с увеличивается от 8 при 18,3°C до 16 при 27°C, также подчиняясь закону Аррениуса. Это означает, что и все промежуточные точки ложатся на прямолинейный график в аррениусовских координатах. Интересно, что для скорости «мигания» светляков энергия активации оказалась такой же, как и для «пиликанья» сверчков. Это, конечно, неспроста: скорее всего, скорости обоих процессов регулируются сходными биохимическими реакциями с участием катализаторов биохимических процессов — ферментов.

Далее, в температурном интервале от 18 до 34°C частота сердечных сокращений морской черепахи также согласуется с уравнением Аррениуса, при этом  $E_a = 76,6$  кДж/моль. Но при более низких температурах энергия активации резко увеличивается. Это может быть связано с тем, что при пониженных температурах черепаха чувствует себя не очень хорошо, и ее частота сердечных сокращений начинает управляться другими биохимическими реакциями.

Особенно интересны попытки «положить на аррениусовскую зависимость» психологические процессы у человека. Так, людей с разной температурой тела (от 36,4 до 39°C) просили отсчитывать секунды. Оказалось, что чем выше была температура, тем быстрее был счет, причем из аррениусовского графика получили  $E_a = 100,4$  кДж/моль. Таким образом, наше субъективное ощущение времени тоже, оказывается, подчиняется уравнению Аррениуса! Автор проведенного психологического исследования — Г. Хоглунд предположил, что это связано с некоторыми биохимическими процессами в мозге человека. В своих работах он писал о «химической основе нашего чувства времени». Как с юмором отметил К. Лейдлер, Шекспир в пьесе «Как вам это понравится» также отметил эту способность человека к изменению субъективного ощущения времени, но не заметил, что она зависит от температуры тела. А немецкий исследователь Х. фон Ферстлер измерял у людей с разной температурой скорость забывания. Он давал людям последовательность разных знаков и измерял время, в течение которого люди эту последовательность помнили. Результат был тот же, что и у Хоглунда: аррениусовская зависимость с энергией активации 100,4 кДж/моль.



Кстати, такая высокая точность (100,4 кДж/моль, т. е. ошибка 0,4%) в очень узком температурном интервале свидетельствует либо о незнании авторами даже элементарных сведений о теории ошибок, либо о проведении огромного числа экспериментов, что сомнительно. Упомянутый К. Лейдлер в одной из своих статей писал об «экстравагантном использовании значащих цифр в некоторых старых научных работах». Однако и в современных работах можно встретить подобную «экстравагантную» точность, когда без указания среднеквадратичной ошибки и числа измерений приводятся значения экспериментально полученных величин с пятью — шестью значащими цифрами...

Все эти примеры показывают, что очень многие процессы в природе, включая и психологические, подчиняются уравнению Аррениуса с довольно высокими энергиями активации. Последнее замечание важно, потому что энергия активации физических процессов (например, вязкого течения жидкостей) обычно не превышает 20 кДж/моль. Высокая энергия активации означает, как правило, что имеет место разрыв химических связей. Так что во всех без исключения разобранных примерах, несомненно, имеют место самые настоящие химические реакции (очевидно, ферментативные). Таким образом, становится понятным, к какому «молю» относились указанные выше энергии активации: это был 1 моль вещества, реакция которого является ключевой для данного процесса. Другое дело, что мы еще довольно мало знаем о том, что это за реакции, и как именно они управляют сложными биохимическими процессами. Так что тут еще очень много работы и для биологов, и для химиков (биохимиков), и для физиков (биофизиков).

### § 13. СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ И ЕЕ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТОВ. МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ, ПОРЯДОК, КОНСТАНТА СКОРОСТИ

Скорость, порядок, молекулярность относятся к основным понятиям химической кинетики. Чтобы при использовании этих понятий не возникало недоразумений, необходимо строго придерживаться определений. Скорость реакции определяется как изменение количества вещества  $n$  (оно измеряется в молях) в единице объема в единицу времени:  $w = (1/V)dn/dt$ . Проще всего определять скорость для реакций, идущих между газообразными или жидкими реагентами в гомогенной (т. е. однородной) смеси в сосуде постоянного объема. В этом случае объем  $V$  в ходе реакции не меняется и его можно ввести под знак производной. Тогда  $w = dc/dt$ , где  $c = n/V$  — концентрация реагента; чаще всего ее выражают в единицах моль/л (в физике чаще — в единицах см<sup>-3</sup>, т. е. в числе частиц в 1 см<sup>3</sup>). В общем случае

объем системы  $V$  также может изменяться со временем (например, если рассматривать реакцию горения смеси бензина с воздухом в цилиндре двигателя внутреннего сгорания). Однако чаще всего объем системы постоянен, и в дальнейшем будут рассматриваться реакции, идущие при постоянном объеме.

Скорость реакции следует определять только для конкретного соединения — стабильного или короткоживущего (иона, радикала, комплекса и т. д.), но не «для данной реакции». Скорость для реакции в целом можно определить, если реакция является стехиометрической, т. е. расход реагентов и накопление продуктов происходит точно в соответствии с ее уравнением. Для такой реакции, задав скорость по одному из компонентов, можно определить скорость и по любому другому компоненту реакции. Например, для реакции  $aA + bB + \dots \rightarrow cC + dD + \dots$  (где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  — стехиометрические коэффициенты), скорость определяется выражением

$$w = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt};$$

квадратными скобками обозначены молярные концентрации реагентов. (Знак минус для исходных веществ вводится для того, чтобы скорость реакции всегда была величиной положительной.) Например, для реакции  $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$  скорость расхода водорода в три раза превышает скорость расхода азота и в полтора раза — скорость накопления аммиака.

Если в реакции, даже стехиометрической, имеются промежуточные соединения (что чаще всего и бывает), то скорости исходных веществ и продуктов однозначно связаны друг с другом только в том случае, если концентрация промежуточного вещества пренебрежимо мала, так что скорость по нему можно считать нулевой. Например, для реакции  $A \rightarrow I \rightarrow B$  ( $I$  — промежуточное вещество)  $-d[A]/dt = d[B]/dt$  только в том случае, если можно принять, что  $d[I]/dt = 0$ .

Если экспериментально измерять концентрацию какого-либо реагента в разные моменты времени, то получим кривую, которая называется кинетической кривой для данного реагента. Если время измерять в секундах, а концентрацию — в молях на литр, то скорость реакции будет измеряться в единицах моль/(л · с).

В химической кинетике часто используется понятие молекулярности. Молекулярностью реакции называется число молекул, превращающихся одновременно в одном элементарном акте. Понятие это не очень строгое и используется в основном для удобства классификации. Так, реакцию распада оксида азота (V) относят к мономолекулярным, хотя реакция  $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$  не является элементарной. Элементар-

ной является лишь первая ее мономолекулярная стадия распада  $\text{N}_2\text{O}_5$  на два радикала  $\text{NO}_3$  и  $\text{NO}_2$ . Наиболее часто встречаются бимолекулярные реакции, в которых участвуют две частицы (атомы, свободные радикалы, ионы, молекулы).

Реакцию рекомбинации атомов иода в газовой фазе в присутствии инертного газа (например, ксенона)  $\text{I} + \text{I} + \text{Xe} \rightarrow \text{I}_2 + \text{Xe}$  относят к тримолекулярным, хотя, строго говоря, вероятность одновременного столкновения трех частиц равна нулю, если считать эти частицы твердыми сферами. В действительности вначале образуется короткоживущий комплекс  $\text{I} \cdot \text{Xe}$ , который сталкивается со вторым атомом иода. Тем не менее, эту реакцию считают тримолекулярной, тогда как аналогичную реакцию рекомбинации атомов иода в растворе относят к бимолекулярным. В газовой фазе третья частица отводит избыточную кинетическую энергию столкновения и тем стабилизирует образовавшуюся молекулу, тогда как в растворе частицы находятся в состоянии фактически непрерывных столкновений, так что необходимость участия «третьей частицы» отпадает. Этот пример показывает относительность понятия тримолекулярной реакции. Обычно таковыми считают реакции рекомбинации атомов и простых радикалов с участием третьей частицы, а также реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ ;  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$  и  $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$ .

Более важным в химической кинетике является понятие порядка реакции. Если зависимость скорости реакции  $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{P}$  от концентрации реагентов можно описать выражением

$$w = -\frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = k[\text{A}]^n[\text{B}]^m,$$

то величины  $n$  и  $m$  называются порядками реакции по веществам А и В, а их сумма называется суммарным порядком реакции. Это дифференциальное уравнение называется кинетическим уравнением (уравнением скорости), а величина  $k$  называется константой скорости. Константа скорости не зависит от концентрации, а ее температурную зависимость в большинстве случаев можно описать уравнением Аррениуса:  $k = A \exp[-E_a/(RT)]$ . Это — «стандартный» вид уравнения Аррениуса, в котором величина  $A$  называется предэкспоненциальным фактором (предэкспонентой), не зависящим от температуры. Следует отметить, что не всегда скорость реакции можно описать подобным образом, поэтому не всегда можно говорить об определенном порядке по всем участникам реакции.

Кинетическое уравнение (уравнение скорости) и соответственно порядки по реагентам можно получить на основании экспериментов, а

также если известен механизм реакции, т. е. все промежуточные реакции. Несколько примеров решения такой задачи будут приведены в дальнейшем.

Зная порядки реакции и константу скорости в кинетическом уравнении, стехиометрию реакции в целом, а также начальные условия (концентрации всех реагентов в начальный момент времени), можно рассчитать все кинетические кривые, т. е. определить концентрации исходных веществ и продуктов в любой момент времени. В ряде случаев исходное дифференциальное уравнение можно проинтегрировать и получить в явном виде зависимость концентраций реагентов от времени. В случае более сложных схем с несколькими элементарными стадиями обычно возможно только численное решение дифференциального уравнения. Подобные расчеты составляют предмет так называемой прямой кинетической задачи: из уравнения скорости в дифференциальном виде получить зависимость концентрации всех веществ от времени.

Исследователям чаще приходится решать обратную кинетическую задачу: из экспериментальных зависимостей концентраций исходных, промежуточных и конечных веществ от времени нужно определить порядки реакции по каждому компоненту и ее механизм. И если прямая задача всегда однозначна, то об обратной этого сказать нельзя: из данных эксперимента, вообще говоря, можно вывести больше одного механизма. Поэтому образно можно сказать, что путь от механизма к кинетике — это наука, а от кинетики к механизму — искусство. И чем больше получено разнообразной экспериментальной информации, тем надежнее будет предлагаемый механизм реакции. К такой информации относится и определение порядка по реагентам, и идентификация активных промежуточных частиц, и экспериментальное определение энергии активации реакции в целом и ее элементарных стадий, а также теоретический расчет энергии активации отдельных стадий... Одна из важнейших задач химической кинетики как раз и заключается в выяснении механизмов химических реакций, т. е. детального пути, по которому исходные вещества превращаются в продукты реакции. Очень важно, что экспериментальное определение порядка реакции по каждому реагенту позволяет отбросить из нескольких альтернативных механизмов те из них, которые не согласуются с найденными порядками. Однако обратное неверно: несколько альтернативных механизмов могут соответствовать одинаковым порядкам. Например, экспериментальное получение «простых» порядков не может служить доказательством того, что реакция также является простой. Так, для реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  экспериментально еще в XIX веке было получено простое кинетическое уравнение:  $w = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$ . Поэтому в течение десятилетий эту реакцию приводили в учебниках в качестве примера эле-

ментарной бимолекулярной реакции. Однако в 1967 г. Дж. Г. Салливан показал, что эта реакция не является элементарной и идет с участием атомов иода.

Порядки реакции в общем случае никак не связаны со стехиометрическими коэффициентами, так как определяются механизмом реакции, а не ее стехиометрией. Порядки по реагентам всегда совпадают со стехиометрическими коэффициентами только для элементарных реакций, идущих в одну стадию. Элементарных реакций, в которых и исходные вещества, и продукты представляют собой стабильные молекулы, на удивление мало. Один из таких примеров — димеризация диоксида азота:  $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \text{M}$  (третья частица М, роль которой может играть, например, молекула инертного газа, необходима для отвода избыточной энергии от молекулы продукта). Поскольку такая реакция является элементарной, уравнение скорости для нее можно записать в виде  $-1/2d[\text{NO}_2]/dt = d[\text{N}_2\text{O}_4]/dt = k[\text{NO}_2][\text{NO}_2][\text{M}] = k[\text{NO}_2]^2[\text{M}]$ . В то же время для простой с виду реакции синтеза аммиака  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$  кинетическое уравнение ни при каких условиях эксперимента не описывается уравнением третьего порядка по водороду и первого по азоту.

Подавляющее же большинство элементарных реакций — это реакции с участием активных частиц с высокой реакционной способностью, например, атомов. Примером может служить реакция  $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$  (это одна из элементарных стадий реакции водорода с бромом). Для элементарной стадии уравнение скорости имеет простой вид:  $w = k[\text{H}][\text{HBr}]$ . Однако из этого уравнения скорости нельзя сделать никаких выводов о кинетике суммарной реакции между водородом и бромом  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ . Записать кинетическое уравнение для этой реакции можно только на основании непростого исследования. Это же уравнение можно вывести теоретически, но для этого необходимо знать детальный механизм реакции. Было доказано, что реакция между водородом и бромом, как и большинство других реакций между стабильными веществами, не является элементарной. Почему так происходит?

Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим в качестве примера еще одну очень «простую» с виду реакцию — горение аммиака в кислороде  $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Если бы эта реакция шла в одну стадию, это потребовало бы одновременного разрыва и образования множества химических связей между атомами в молекулах исходных веществ и продуктов. Одновременный разрыв нескольких связей сопряжен с огромной энергией активации, и такая реакция не могла бы идти. Кроме того, одновременное столкновение четырех молекул аммиака и трех молекул кислорода невозможно. А ведь таких реакций, подобных реакции горения аммиака, в которых участвует больше трех молекул реагентов, множество.

Ну, а реакция водорода с бромом? Почему она не может быть элементарной? В такой реакции одновременно сталкивались бы всего две частицы и происходил бы одновременный разрыв двух имеющихся химических связей  $\text{H—H}$  и  $\text{Br—Br}$  с образованием двух новых связей  $\text{H—Br}$ . Оказывается, такая прямая реакция (через циклическое четырехчленное переходное состояние) крайне маловероятна стерически, если учесть размеры молекул водорода и брома. Кроме того, такая прямая реакция запрещена квантовохимическим правилом сохранения орбитальной симметрии (правило Вудворда–Хоффмана); подробнее о нем можно прочитать в популярной книге И. С. Дмитриева «Симметрия в мире молекул».

Итак, подавляющее большинство реакций, описанных в учебниках по неорганической и органической химии, не являются элементарными и не могут осуществляться в одну стадию, в соответствии со стехиометрическим уравнением этой реакции. Как же такие реакции идут? Теоретические исследования и многочисленные эксперименты показали, что в ходе любых химических реакций одновременно могут сталкиваться только две, и очень редко — три частицы. При столкновении двух частиц в элементарной химической реакции обычно разрывается всего одна связь между атомами и одновременно образуется одна новая связь. Такой процесс требует минимально возможной энергии активации, потому что энергия разрываемой связи частично компенсируется энергией образующейся связи, т.е. исходной связи не обязательно разорваться полностью, а возможен только ее «частичный разрыв». Например, в том же примере  $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$  энергия разрыва связи  $\text{H—Br}$  равна 354 кДж/моль, тогда как энергия активации этой реакции — всего лишь 4,6 кДж/моль; реакция идет через промежуточное состояние  $\text{H}\cdots\text{H}\cdots\text{Br}$  с «полуразорванной» связью  $\text{H—Br}$  и «полуобразовавшейся» очень прочной связью  $\text{H—H}$ . То же имеет место и для других элементарных химических реакций; именно поэтому множество промежуточных стадий какой-либо сложной реакции значительно быстрее приводят к продуктам, чем одна прямая одностадийная реакция, которая либо имеет квантовохимический запрет, либо очень высокую энергию активации (или то и другое вместе).

Часто сложная химическая реакция начинается с распада молекул исходных веществ на отдельные атомы или свободные радикалы (в газах) или ионы (в растворах). Эти промежуточные частицы обладают очень высокой реакционной способностью и очень быстро (с низкой энергией активации) реагируют с имеющимися в избытке молекулами исходных веществ. Например, в случае реакции горения аммиака (он горит в кислороде бледно-желтым пламенем) такими частицами могут быть  $\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$ , атомы азота и др. К концу реакции таких активных



частиц не остается, и кажется, что исходные вещества превратились в продукты реакции вовсе без их участия. Полный набор промежуточных химических реакций с участием активных частиц называется механизмом суммарного химического процесса. Важнейшая задача химической кинетики как раз и состоит в выяснении механизма различных химических реакций. Это очень трудная задача, так как механизм даже простой с виду реакции может включать десятки элементарных стадий.

Итак, стехиометрическое уравнение, описывающее суммарную химическую реакцию, не дает никакого представления об истинном ее механизме. Это — очень важный вывод. Он относится даже к самым «простым» реакциям типа  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ ,  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ ,  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  — все эти реакции не только не являются элементарными, но и идут по совершенно различным механизмам.

Выяснить механизм реакции не просто. Уже приводился пример реакции иода с водородом, которая длительное время считалась элементарной (и сейчас так полагают авторы некоторых учебных пособий). Причина этого понятна — экспериментально полученная еще в конце XIX века зависимость скорости этой реакции от концентрации реагентов оказалась очень простой:  $w = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$ . Поэтому и думали, что молекулы HI образуются непосредственно при столкновениях молекул водорода и иода. В этом заключается еще одна серьезная трудность выяснения механизма реакции: для этого оказывается недостаточно не только стехиометрического уравнения, но и кинетического уравнения.

Порядки реакции бывают целыми и дробными, положительными и отрицательными. Более того, не все реакции описываются простым кинетическим уравнением приведенного типа. Например, скорость реакции водорода с бромом можно описать кинетическим уравнением

$$w = \frac{a[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1.5}}{b[\text{Br}_2] + c[\text{HBr}]},$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — константы (они представляют собой различные комбинации констант скорости элементарных стадий этой реакции). Таким образом, скорость реакции водорода с бромом зависит также от концентрации ее продукта — бромоводорода (он участвует в некоторых стадиях этой сложной цепной реакции). Как видно из приведенного кинетического уравнения, накопление продукта реакции тормозит ее, а если бромоводород ввести в реагирующую смесь с самого начала, реакция сильно затормозится. Кроме того, эта реакция не имеет постоянного порядка по бром, поскольку он зависит от соотношения двух слагаемых в знаменателе и меняется в ходе реакции по мере уменьшения концентрации брома и увеличения концентрации бромоводорода. Поэтому в некоторых работах для сложных реакций различают порядки двух видов: концентрационные и временные. Концентрационные

порядки определяют по начальным скоростям, когда реакция прошла на небольшую глубину и не осложнена вторичными процессами. Эти порядки могут отличаться от временных, которые определяются по ходу кинетических кривых и могут изменяться по мере протекания реакции.

Порядки реакции определяют экспериментально тем или иным методом (они подробно рассмотрены в руководствах по химической кинетике). Например, выбирают такие условия проведения реакции, чтобы определить порядок только по одному из реагентов, а остальные берутся в избытке; при этом поочередно оставляют в недостатке каждый из реагентов (так называемый метод изоляции Оствальда). Реагент, взятый в избытке, практически не расходуется, и его постоянную концентрацию можно ввести в константу скорости. Однако практически этот метод применим далеко не во всех случаях. Одна из причин — низкая растворимость одного или большего числа реагентов. Например, при изучении кинетики бромирования антрацена в растворе  $\text{CCl}_4$  легко добиться большого избытка брома, но практически очень трудно провести реакцию при избытке антрацена из-за его низкой растворимости (приходится брать такие малые концентрации брома, за которыми трудно следить экспериментально). Вторая, более серьезная причина заключается в том, что значительное изменение соотношения концентраций реагентов может привести к изменению механизма реакции. В результате порядок по одному и тому же веществу может зависеть от того, находится ли это вещество в избытке или в недостатке. Примером может служить реакция галогенирования алкенов в неполярных средах: при избытке алкена может доминировать радикально-цепная реакция, которая не идет при избытке галогена (хлор, бром). Наконец, изменение соотношения реагентов может изменить свойства среды (например, ее полярность), что также может сказаться на механизме реакции.

В тех случаях, когда метод изоляции Оствальда встречает затруднения, можно определить суммарный порядок по реагентам, подобрав соответствующим образом их начальные концентрации. Например, для реакции  $aA + bB \rightarrow cP$  можно записать уравнение скорости:

$$w = -\frac{d[A]}{dt} = ak[A]^n[B]^m.$$

Если начальные концентрации реагентов будут соответствовать их стехиометрическим коэффициентам, т. е. если  $[A]_0/[B]_0 = a/b$ , то это же соотношение будет сохраняться до конца реакции. При этом в любой момент времени  $[B] = (b/a)[A]$ . Подставляя это выражение в кинетическое уравнение, получаем:  $w = ak(b/a)^m[A]^n[A]^m = \text{const} \cdot [A]^{n+m}$ . Таким образом, определяя порядок по веществу А (или В), фактически определяют суммарный порядок реакции.



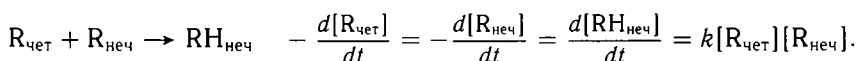
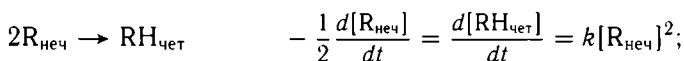
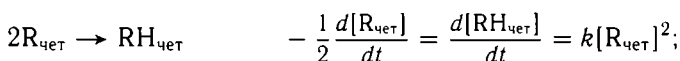
Есть еще один интересный прием, который позволяет определить порядок реакции  $A \rightarrow P$  (не равный 1) по одной-единственной кинетической кривой, определенной до достаточно больших глубин превращения. На этой кривой выбирают для вещества  $A$  две точки  $[A]_1(t_1)$  и  $[A]_2(t_2)$  таким образом, чтобы глубины превращения в этих точках были связаны соотношением  $([A]_1/[A]_0)^2 = [A]_2/[A]_0$ . (Очевидно, что это соотношение соответствует случаю  $[A]_1 > [A]_2$ , при этом  $t_2 > t_1$ , и глубина превращения в первой точке меньше, чем во второй.) Для реакции  $n$ -го порядка по веществу  $A$  кинетическое уравнение имеет вид  $-d[A]/dt = k[A]^n$ , интегрирование которого при начальных условиях  $[A] = [A]_0$  при  $t = 0$  дает выражение  $1/[A]^{n-1} - 1/[A]_0^{n-1} = (n-1)kt$ . Подставляя в это уравнение  $[A] = [A]_1$  и  $[A] = [A]_2 = [A]_1^2/[A]_0$ , получаем два уравнения для  $t_1$  и  $t_2$ . Деля второе уравнение на первое, получаем после ряда алгебраических преобразований формулу для определения порядка реакции:  $n = 1 + \ln(t_2/t_1 - 1)/\ln([A]_0/[A]_1)$ .

Использование выражения для скорости реакции требует аккуратности с точки зрения учета стехиометрических коэффициентов. Известны ошибки, когда при определении скорости рекомбинации радикалов  $R + R \rightarrow R-R$  забывали, что при образовании каждой молекулы продукта исчезают два свободных радикала. В результате в разных работах для константы скорости одной и той же реакции получали два значения константы, отличающиеся в два раза. В термодинамике известен так называемый парадокс Гиббса: при смешении двух объемов газа, находящихся в одинаковых условиях, энтропия не изменится, если газы абсолютно идентичны, но увеличится, если газы можно различить по любому признаку (например, по изотопному составу). Аналогичное «явление» имеет место и при определении скорости реакции. Например, если рекомбинируют два метильных радикала разного изотопного состава:  $^{12}\text{CH}_3 + ^{13}\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ , то скорость реакции исчезновения радикалов будет не одинаковой в случаях, когда экспериментально эти радикалы неразличимы (тогда они гибнут вдвое быстрее накопления этана), или когда их можно различить (тогда радикал  $^{12}\text{CH}_3$ , если за ним следить, будет исчезать с той же скоростью, с которой появляется  $\text{C}_2\text{H}_6$ ). Предполагается, что вероятность рекомбинации при встрече двух радикалов не зависит от их изотопного состава. В случае рекомбинации разных радикалов следует также учитывать «статистический фактор». Это видно на следующем примере.

**Пример 1.** Анализ некоторых нефтей показал преобладание в них углеводородов с четным числом атомов углерода. Для объяснения этого странного факта английский химик-органик Роберт Робинсон, лауреат Нобелевской премии по химии за 1947 г., предположил следующее объ-

яснение (Nature. 1966. V. 212. P. 1291). При разрыве в нефтях длинных углеводородных цепей под действием высоких температур и давлений в земной коре происходит образование с равной вероятностью свободных радикалов с четным  $R_{\text{чет}}$  и нечетным  $R_{\text{неч}}$  числом атомов углерода (молекула с нечетным числом атомов углерода даст один четный и один нечетный радикал, а молекула с четным числом атомов углерода может дать как два четных, так и два нечетных радикала, также с одинаковой вероятностью). При их случайной рекомбинации возможны три реакции образования четных и нечетных углеводородов  $RH$ . При встрече как двух  $R_{\text{чет}}$ , так и двух  $R_{\text{неч}}$ , образуются четные углеводорода. Тогда как нечетный углеводород получается только при встрече  $R_{\text{чет}}$  и  $R_{\text{неч}}$ .

На языке химической кинетики такое объяснение выглядит следующим образом (константы скорости рекомбинации разных радикалов естественно предположить равными):



Таким образом, при  $[R_{\text{чет}}] = [R_{\text{неч}}]$  получается, что скорость образования четных углеводородов:  $d[RH_{\text{чет}}]/dt = 2k[R]^2$  вдвое превышает скорость образования нечетных углеводородов:  $d[RH_{\text{неч}}]/dt = k[R]^2$ . Однако такое объяснение экспериментальных фактов о составе нефти ошибочно.

Действительно, пусть имеется  $N$  «четных радикалов». Тогда вероятность их парных встреч с образованием углеводородов  $RH_{\text{чет}}$  пропорциональна общему числу сочетаний из  $N$  по 2, т. е.  $N(N-1)/2$ . То же самое можно сказать и о рекомбинации «нечетных радикалов» с образованием углеводородов  $RH_{\text{неч}}$ , если таких радикалов имеется столько же. В сумме число рекомбинаций, дающих четные углеводороды, составляет  $N(N-1)$ . Число же возможных «перекрестных рекомбинаций», дающих нечетные углеводороды  $RH_{\text{неч}}$ , равно  $N^2$ . Таким образом, при  $N \gg 1$  получаем равные шансы, а, следовательно, и равные скорости образования четных и нечетных углеводородов. (Этот же вывод следует и из соображений симметрии при расчета констант скорости по так называемой теории переходного состояния, когда рассчитываются вращательные суммы по состояниям для исходных радикалов и для активированного комплекса.) Поэтому в данном случае кинетическое уравнение для рекомбинации разных радикалов с образованием «нечетного» углеводорода

рода следует записывать в виде  $d[\text{RH}_{\text{неч}}]/dt = 2k[\text{R}_{\text{чет}}][\text{R}_{\text{неч}}] = 2k[\text{R}]^2$  в случае равных концентраций радикалов. При такой форме записи никаких противоречий не получается.

Кстати, в одной из последующих публикаций Робинсон признал свою ошибку: он не учел, что нужно рассматривать вероятность рекомбинации не только четных радикалов с нечетными, но и нечетных с четными. Поэтому в большинстве нефтей, особенно старых, «четных» и «нечетных» углеводородов примерно поровну. (В молодых нефтях как раз преобладают нечетные углеводороды. Это связано с происхождением нефти из органических растительных остатков, в которых жирные кислоты, имеющие почти исключительно четное число атомов, расщепляются в земных недрах по схеме  $\text{RCOOH} \rightarrow \text{RH} + \text{CO}_2$  с уменьшением числа атомов углерода на единицу.)

**Пример 2.** В 1961 г. сотрудники компании «Эссо» в Нью-Джерси Ричард Лайон и Дональд Леви провели разложение (на небольшую глубину) эквимольной смеси  $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$  и  $\text{CD}_3\text{N}=\text{NCD}_3$  в изооктане. Среди продуктов реакции, помимо газообразного азота, они обнаружили методом масс-спектрометрии в равных количествах  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_2\text{D}_6$ . Когда ту же реакцию провели в газовой фазе, появился третий продукт,  $\text{CH}_3\text{CD}_3$ . Выход трех продуктов разложения подчинялся соотношению  $[\text{CH}_3\text{CD}_3]^2/([\text{C}_2\text{H}_6][\text{C}_2\text{D}_6]) = 4,1 \pm 0,8$ . Как объяснить эти результаты?

Механизм реакции включает разрыв двух связей  $\text{C}-\text{N}$  с образованием молекулы азота и двух метильных радикалов. В растворе пары радикалов ( $2\text{CH}_3$  или  $2\text{CD}_3$ ) не могут разойтись (им мешают молекулы растворителя — так называемый клеточный эффект) и очень быстро рекомбинируют, образуя соответственно  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_2\text{D}_6$ . В газовой фазе радикалы  $\text{CH}_3$  и  $\text{CD}_3$  разлетаются далеко от места своего образования и затем рекомбинируют статистически. В результате появляется продукт перекрестной рекомбинации. Каждый радикал  $\text{CH}_3$  с равной вероятностью может встретить радикал  $\text{CH}_3$  (случай 1) или  $\text{CD}_3$  (случай 2). Аналогично каждый радикал  $\text{CD}_3$  также с равной вероятностью может встретить радикал  $\text{CH}_3$  (случай 3) или  $\text{CD}_3$  (случай 4). В результате вероятности образования  $\text{C}_2\text{H}_6$  (случай 1),  $\text{C}_2\text{D}_6$  (случай 4) и  $\text{CH}_3\text{CD}_3$  (случаи 2 и 3) относятся как 1 : 1 : 2, что и отражает формула выхода продуктов.

Можно рассуждать и так: пусть образовалась смесь из  $2n$  (например, 100) радикалов  $\text{CH}_3$  и  $2n$  радикалов  $\text{CD}_3$  (их тоже 100). Тогда при рекомбинации этих радикалов получится либо  $2n$  молекул продукта перекрестной рекомбинации (т. е. 100 молекул  $\text{CH}_3-\text{C}_3\text{D}$ ), либо по  $n$  (т. е. по 50) молекул  $\text{C}_2\text{H}_6$  и столько же молекул  $\text{C}_2\text{D}_6$ . Как видим, соотношение то же:  $\text{C}_2\text{H}_6 : \text{C}_2\text{D}_6 : \text{CH}_3\text{CD}_3 = 1 : 1 : 2$ .

## § 14. НЕОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Начнем рассмотрение кинетических особенностей реакций разных порядков с наиболее простого случая реакций первого порядка. В общем виде для реакции  $aA \rightarrow B$  кинетическое уравнение имеет вид  $d[A]/dt = -ak[A]$ , однако в большинстве случаев стехиометрический коэффициент  $a = 1$ . Примеров таких реакций в химии огромное множество. Например, в реакциях гидролиза (разложения вещества под действием воды)  $A + H_2O \rightarrow$  продукты концентрация воды (порядка 55 моль/л) всегда значительно больше концентрации гидролизующегося вещества и поэтому в ходе реакции практически не изменяется. В результате реакция второго по своей сути порядка с кинетической точки зрения становится реакцией первого порядка (иногда, чтобы подчеркнуть это, говорят о реакции псевдопервого порядка). Процессы радиоактивного распада также подчиняются закономерностям реакций 1-го порядка, и именно на таких процессах нагляднее всего показать некоторые особенности таких реакций. Отметим, что в природе распространены и другие процессы, в которых скорость изменения какой-либо величины пропорциональна самой величине. К ним относятся, например, изменение со временем заряда или потенциала на конденсаторе, замкнутого на внешний резистор, а также изменение силы тока в контуре; остывание нагретого тела за счет теплопроводности при постоянной температуре окружающей среды, изменение атмосферного давления с увеличением высоты (не точно), уменьшение уровня воды в высоком сосуде с отверстием на дне (также не точно) и т. д.

Интегрирование кинетического уравнения первого порядка при  $a = 1$  дает уравнение экспоненты:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad \text{или} \quad \ln[A] = \ln[A]_0 - kt.$$

Таким образом, для реакции первого порядка логарифм концентрации (или пропорциональной ей величины, например, давления, оптического поглощения, интенсивности линии в ЯМР-спектре и т. п.) линейно зависит от времени. Тангенс угла наклона этой прямой равен константе скорости. Константа скорости реакции 1-го порядка имеет размерность  $[\text{время}^{-1}]$ , поэтому концентрацию реагента можно выражать в любых произвольных единицах.

Для реакции  $A \rightarrow B$  уравнение материального баланса  $[A] + [B] = [A]_0$  позволяет рассчитать также концентрацию продукта в любой момент времени:  $[B] = [A]_0(1 - e^{-kt}) = [B]_\infty(1 - e^{-kt})$ . Особенностью экспоненты является постоянство периода полупревращения  $t_{1/2}$  (для радионуклида его называют также периодом полураспада и обозначают буквой  $\lambda$  на протяжении всей реакции (рис. 24). Когда  $[A] = [A]_0/2$ ,  $t = t_{1/2}$ , от

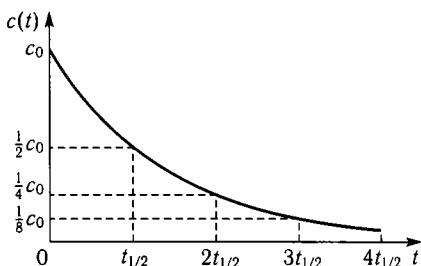
куда  $t_{1/2} = \ln 2/k$ . Поэтому реакцию 1-го порядка можно в равной степени характеризовать как константой скорости, так и временем полупревращения. Второй способ особенно часто используется для характеристики процессов радиоактивного распада.

Для быстрой оценки глубины превращения, если прошло  $n$  периодов полураспада ( $n = t/t_{1/2}$ ), причем  $n$  — целое, можно использовать также формулу  $[A] = [A]_0/2^n = [A]_0/2^{t/t_{1/2}}$ . Это уравнение получается из экспоненциальной подстановкой  $k = \ln 2/t_{1/2}$ ; действительно,

$$\exp(-kt) = \exp\left(-\frac{\ln 2}{t_{1/2}}t\right) = \exp(\ln 2^{-t/t_{1/2}}) = 2^{-t/t_{1/2}}.$$

То же можно показать и таким способом. Запишем два уравнения в виде  $N_0/N = e^{kt}$  и  $N_0/N = 2^{t/t_{1/2}}$  и разделим одно на другое:  $e^{kt} = 2^{t/t_{1/2}}$ . После логарифмирования (по натуральному основанию) получим  $kt = (t/t_{1/2}) \ln 2$  или  $k = \ln 2/t_{1/2}$ , что соответствует полученному выше соотношению между константой скорости и периодом полупревращения.

Еще одна уникальная особенность реакций 1-го порядка — наличие так называемого среднего времени жизни ( $\tau$ ) молекул или других частиц, расходящихся по экспоненте. Наиболее простой путь для нахождения этой величины такой. При рассмотрении кинетической кривой первого порядка для распада  $N_0$  частиц видно, что часть



**Рис. 24.** Кинетическая кривая для изменения концентрации вещества ( $c$ ), которое расходуется по закону первого порядка

их  $dN_1$  имела время жизни  $t_1$ , часть  $dN_2$  «прожила» время  $t_2$  и т. д., причем значения  $t$  пробегают весь числовой ряд от нуля до бесконечности (так что с математической точки зрения реакция первого порядка никогда не закончится, а с физической точки зрения когда-нибудь исчезнут все молекулы или радиоактивные атомы). Чтобы определить среднее время жизни одной частицы, надо сложить все времена  $t_i$ , «прожитые» всеми частицами, и сумму времен разделить на исходное число частиц  $N_0$ . Сумма всех  $t_i$  — это площадь под кинетической кривой, которую проще определить интегрированием вдоль оси абсцисс:  $\tau = (1/N_0) \int_{N_0}^{\infty} N_0 e^{-kt} dt = 1/k$ . Таким образом, площадь под кривой конечна, а величины  $\tau$  и  $t_{1/2}$  близки ( $t_{1/2} = 0,693\tau$ ). Отметим, что при  $t = \tau$  число частиц  $N = N_0/e$ ; таким образом, величину  $\tau$  можно определить и как время, за которое исходное число частиц или исходная

концентрация снижаются в  $e$  раз. Время  $\tau$  называют также характеристическим временем реакции. Наиболее часто она используется для обратимых реакций, что будет рассмотрено в следующих параграфах.

Несмотря на кажущуюся простоту реакций первого порядка, практическая их обработка не всегда очевидна. Проиллюстрируем это на нескольких примерах.

**Пример 1.** За кинетикой реакции следят по некоторой физической величине  $\lambda$  (это может быть, например, уменьшающееся со временем оптическое поглощение реагента которое определяют спектрофотометрически). Однако неизвестно, чему равно значение этой величины  $\lambda_\infty$  после завершения реакции (а ждать окончания медленной реакции нет возможности). В таком случае, если известно, что изучаемая реакция имеет первый порядок, но неизвестен ее «ноль», следует использовать уравнение экспоненты в виде  $\lambda - \lambda_\infty = (\lambda_0 - \lambda_\infty)e^{-kt}$ . Введя экспериментальные пары величин  $\lambda$ ,  $t$  в подходящую компьютерную программу оптимизации, находят наилучшие значения двух параметров —  $\lambda_\infty$  и  $k$ .

**Пример 2.** При облучении ультрафиолетовым светом ампулы с замороженным до 77 К раствором полностью дейтерированного нафталина образуются триплетно возбужденные молекулы. Образование триплетов можно регистрировать визуально (в темноте, после выключения источника ультрафиолета), поскольку они переходят в основное состояние путем фосфоресценции с испусканием квантов в видимой области спектра. Триплетные молекулы регистрируются также по их сигналу электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В одном из экспериментов стационарное количество триплетов в образце при непрерывном его облучении составило  $10^{17}$ . Каким методом — ЭПР или визуально можно дольше наблюдать за триплетами после выключения лампы? Триплеты исчезают по закону первого порядка с периодом полупревращения 22 с.

Примем чувствительность спектрометра ЭПР  $10^{11}$  триплетов а чувствительность адаптированного к темноте глаза равной 10 квантов в секунду. Будем считать, что в глаз попадает только 0,1% всех излученных образцом фотонов. Очевидно, что методом ЭПР регистрируется число триплетных молекул в данный момент времени, тогда как визуально регистрируется скорость их исчезновения (деактивация каждой триплетной молекулы приводит к излучению одного кванта света). Найдем константу скорости затухания фосфоресценции:  $k = 0,693/22 = 0,0315 \text{ с}^{-1}$ . По уравнению спадающей экспоненты находим предельное время регистрации методом ЭПР, когда число триплетов снижается до  $N_1 = 10^{11}$ :  $t = (1/k) \ln(N_0/N_1) = 439 \text{ с} = 7,3 \text{ мин}$ . Интересно, что увеличение  $N_0$  в 10 раз — до  $10^{18}$  приводит к увеличению времени слежения за трипле-

тами до 512 с (8,5 мин), т. е. лишь в 1,16 раза. Что не удивительно для логарифмической зависимости.

Чтобы найти предельное время визуального наблюдения за триплет-ами, необходимо предварительно рассчитать, при каком остаточном числе триплетных молекул скорость их распада будет соответствовать заданной в условии задачи. Так как в глаз попадает 0,001 всех фотонов, образец для визуальной регистрации должен излучать со скоростью не менее  $10 \cdot 10^3 = 10^4$  квант/с; с такой же скоростью происходит исчезновение триплетов. По уравнению  $w = kN$  находим, что этой скорости соответствует число триплетов  $N = w/k = 3,17 \cdot 10^5$ ; такое число триплетов останется через  $t = 840$  с = 14 мин. Таким образом, визуально за триплетами можно следить вдвое дольше, чем методом ЭПР.

При более строгом решении этой задачи (зрительное наблюдение) следует учитывать, что квантовый выход триплетов меньше 1 (он равен 0,25), а квантовый выход фосфоресценции равен 0,05 (в расчете на поглощенные молекулами  $C_{10}D_8$  число квантов). Таким образом, только 20% всех триплетов высвечивают кванты фосфоресценции, а 80% триплетов дезактивируются безызлучательно. Однако учет этого обстоятельства не изменит первую часть решения и лишь немного увеличит время визуального наблюдения за фосфоресценцией. Дейтерированный нафталин берется потому, что у обычного нафталина время затухания фосфоресценции на порядок меньше, так что следить за кинетикой исчезновения триплетов методом ЭПР проблематично. Большую разницу во времени жизни можно объяснить, рассматривая вероятность перехода между потенциальными поверхностями синглетно возбужденной и триплетной молекулы (так называемая интеркомбинационная конверсия) и форму волновой функции для разных колебательно возбужденных состояний в случае связей C—H и C—D.

**Пример 3.** Скорость выцветания обоев пропорциональна интенсивности их окраски, т. е. количеству оставшегося красителя, которое снижается вдвое за два года (предполагается, что выцветание равномерное в течение года). Через три года после наклейки обоев одна из полос испачкалась и ее заменили новой, которая резко выделялась на фоне прежних обоев. Через какое время ( $t$ ) после наклейки новая полоса станет неотличимой от фона? Считать, что это произойдет, когда глубина выцветания (разность между интенсивностью окраски новой и выцветшей полосы) для вновь наклеенной полосы и фона будут различаться не более чем на 10%.

Почему речь идет о соотношении глубин выцветания, а не о соотношении интенсивности окраски новой полосы и фона? Из условия следует, что интенсивность  $I_1$  окраски фона к моменту времени  $3 + t$  равна

$I_1 = I_0 e^{-k(3+t)}$ , а интенсивность окраски новой полосы к тому же моменту равна  $I_2 = I_0 e^{-t}$ . Таким образом,  $I_1/I_2 = e^{-3k}$  и не зависит от времени. Отношение же глубин выцветания  $P_1 = I_0 - I_1$  и  $P_2 = I_0 - I_2$  от времени зависит. По условию,  $(P_1 - P_2)/P_2 = 0,1$  или  $P_2 = 0,9P_1$ . Подставляя выражения для  $P_1$  и  $P_2$ , получим:  $t = \ln(10 - 9e^{-3k})/k$ . Поскольку  $k = \ln 2/2 = 0,346$ , находим, что  $t \sim 5,5$  лет.

**Пример 4.** Для определения периода полураспада радионуклида, которое измеряется часами или сутками, можно просто наблюдать за экспоненциальным спадом (лучше в течение нескольких периодов полураспада) интенсивности излучения, которое пропорционально числу оставшихся ядер. Необходимо только обеспечить постоянство расположения источника излучения и детектора.

А как определить период полураспада, если он очень велик? Например, для урана-238 он примерно равен возрасту Земли (4,5 млрд лет). В таком случае, получив химическим путем чистый препарат, свободный от посторонних примесей или с известным количеством примесей, можно по его массе рассчитать число атомов в нем  $N$ . Затем, поместив образец перед детектором радиоактивных излучений и вычислив телесный угол, под которым виден детектор из образца, определяют долю излучения, регистрируемого детектором. В ряде случаев можно перевести образец в газообразное химическое соединение и определенную порцию газа поместить внутрь счетчика Гейгера, который может зарегистрировать все акты распада. Таким образом определяется скорость распада  $\omega$ . Далее следует использовать кинетическое уравнение не в интегральном, а в дифференциальном виде:  $\omega = kN$ . Именно так был определен период полураспада очень важного радионуклида  $^{14}\text{C}$ . Конечно, его никто не получал в чистом виде, но с помощью масс-спектрометра можно для обогащенного образца определить долю  $^{14}\text{C}$  в смеси со стабильными  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ . Следует отметить, что соотношение  $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$  в природе не постоянно для разных образцов органического происхождения — на этом основан метод радиоуглеродной датировки археологических образцов.

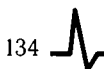
Если период полураспада мал, то приходится применять более изощренные методы и набирать статистику, измеряя время жизни каждого атома. Следует учесть, что природные и получаемые искусственно короткоживущие радионуклиды с очень малым временем жизни невозможно накопить в ощутимых количествах, поскольку по мере их синтеза (например, на ускорителе) они одновременно распадаются. В таком случае кинетическое уравнение  $-dN/dt = kN$  неприменимо, поскольку оно является статистическим и справедливо только для очень большого числа частиц  $N$ . Когда число атомов невелико, можно говорить только

о вероятности их распада в течение определенного промежутка времени. Поэтому чтобы определить период полураспада, следует измерить время жизни каждого отдельного атома с момента его образования до момента распада, а затем определить среднее время жизни этих атомов, после чего легко рассчитать период полураспада. Чем больше атомов будет таким образом изучено, тем точнее получится результат. В случае тяжелых альфа-активных радионуклидов имеется полуэмпирическая формула, связывающая энергию  $\alpha$ -частиц с периодом полураспада (он снижается при увеличении энергии).

**Пример 5.** По прошествии 10 периодов полураспада количество атомов радиоактивного элемента (или концентрация исходного вещества в химической реакции первого порядка) снижается в  $2^{10} > 1000$  раз. Поэтому было ошибкой предлагать школьникам в одной из олимпиадных задач по химии 1996 г. связать выброс радиоактивного йода-131 ( $t_{1/2} = 8$  сут.) во время Чернобыльской катастрофы с йодированием соли спустя 10 лет («обычный» йод в пище предотвращает накопление в щитовидной железе радиоактивного йода). За это время прошло более 450 периодов полураспада; легко показать, что даже если бы вся видимая Вселенная целиком состояла только из  $^{131}\text{I}$ , за 10 лет от него не осталось бы ни единого атома! Почему же сохранились в земной коре атомы радия ( $t_{1/2} = 1600$  лет), выделенные впервые Марией Кюри в начале XX столетия?

Поскольку синтез химических элементов, присутствующих на Земле, произошел несколько миллиардов лет назад, для атомов радия, образовавшихся в то время, прошло не менее миллиона периодов полураспада. Значит, у атомов радия не было никаких шансов «дожить» до нашего времени. Присутствие радия в земной коре объясняется непрерывным синтезом этого элемента в результате радиоактивного превращения долгоживущего урана.

В случае долгоживущих радионуклидов попытка использовать формулу  $N = N_0 e^{-kt}$  не приведет к успеху. Действительно, по этой формуле активность (и число атомов) для «разумных» времен  $t_1$  и  $t_2$  изменяется очень незначительно. Например, если экспериментально измерено, сколько распалось атомов за время от  $t_1$  до  $t_2$ , т. е. известна разность  $N_1 - N_2$ , при попытке использовать уравнение  $N_1 - N_2 = N_0(e^{-kt_1} - e^{-kt_2})$  появится необходимость вычитать два очень близких к единице числа (поскольку для долгоживущего радионуклида будут малы и константа распада, и времена). В подобных случаях следует учитывать тот факт, что скорость распада за время эксперимента остается практически постоянной. При этом нужно использовать формулу для скорости распада, т. е. для измеряемой в эксперименте активности:  $-dN/dt = kN = \text{const}$ .



**Пример 6.** В учебнике (*Atkins P.W. General Chemistry. New York: Scientific American Books, 1989. P. 815, 819*) указано, что радий-226 имеет период полураспада 1600 лет и активность 1,00 кюри/г; при этом единица 1 кюри определена автором как активность, соответствующая  $3,7 \cdot 10^{10}$  распадов/с. Однако эти данные содержат противоречие.

Действительно, найдем активность 1 г радия, если  $t_{1/2} = 1600$  лет.  $dN/dt = kN = \ln 2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}/226 = 3,66 \cdot 10^{10}$ . Если же принять, что скорость распада  $dN/dt = 3,7 \cdot 10^{10}$ , то соответственно по той же формуле получаем, что  $t_{1/2} = 1582$  г. Именно поэтому первоначальное определение кюри, данное в 1910 г., со временем привело (по мере уточнения экспериментальных данных) к отказу от связи кюри и радия. Сейчас 1 кюри — активность любого нуклида, в котором происходит  $3,700 \cdot 10^{10}$  актов распада за 1 с.

**Пример 7.** Пусть на ускорителе получили 1 атом радионуклида с  $t_{1/2} = 1$  мин. Какова вероятность его распада через 0,5, 1, 2 и 10 мин?

Если имеется очень большое число (ансамбль) атомов  $N$ , то уравнение кинетики первого порядка позволяет рассчитать *долю* атомов, распавшихся к моменту времени  $t$ :  $\alpha = (N_0 - N)/N_0 = 1 - e^{-kt} = 1 - 2^{-t/t_{1/2}}$ . Если же имеется всего один атом, то величина  $\alpha$  будет выражать *вероятность* его распада за то же время  $t$ . Итак, при  $t = 1$  мин  $\alpha = 1 - 2^{-1} = 0,5$ , что и следовало ожидать: вероятность распада при  $t = t_{1/2}$  равна 0,5. При  $t = 2$  мин  $\alpha = 1 - 2^{-2} = 0,75$ , при  $t = 10$  мин  $\alpha = 1 - 2^{-10} = 0,99902$ , при  $t = 0,5$  мин  $\alpha = 1 - 2^{-0,5} = 0,29$ .

**Пример 8.** При облучении кюрия-248 ионами кислорода-18 образовалось 16 ядер долгоживущего изотопа нобелия по ядерной реакции  $^{218}\text{Cm}(^{18}\text{O}, \alpha, 3n)^{259}\text{No}$  с периодом полураспада около 1 ч (такой синтез был проведен в Окриджской национальной лаборатории в 1970 г.). Сколько ядер нобелия-259 останется спустя 4 ч?

При таком малом числе ядер можно говорить только о вероятности процесса. Если имеется  $N$  ядер и вероятность распада одного ядра за время  $t$  равна  $p$ , то вероятность наблюдения  $n$  распадов за это время  $P(n)$  задается формулой

$$P(n) = \frac{N! p^n (1-p)^{N-n}}{(N-n)! n!}.$$

Для данного случая рассчитаем вероятность распада за 4 ч одного ядра  $p = 1 - (1/2)^4 = 15/16$ . Подставляя в формулу для  $P(n)$  это значение, получаем для  $N = 16$ :  $P(n) = 16! 15^n / 2^{64} (16-n)! n!$ . По этой формуле нетрудно подсчитать, вероятность  $P(n)$  того, что за 4 ч распадется  $n$  и останется  $(16-n)$  ядер. Результат расчета — в таблице.

$n \dots$	0	6	10	11	12	13	14	15	16
$16 - n$	16	10	6	5	4	3	2	1	0
$P(n) \sim$	$10^{-20}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,013	0,059	0,192	0,384	0,352

Таким образом, суммарная вероятность того, что через 4 ч останется 4, 3, 2, 1 или ни одного ядра, практически не отличается от 1, причем вероятности распада всех 16 или только 15 ядер близки. Физикам и радиохимикам, конечно, приходится считаться с подобными вероятностями, работая с небольшим числом ядер. Вот какую историю рассказали об открытии 101-го элемента сотрудники Гленна Сиборга, получившего в 1951 г. Нобелевскую премию за изучение химических свойств трансурановых элементов (приводится сокращенное описание).

«Новый элемент — менделевий был получен путем бомбардировки эйнштейния ядрами гелия:  $^{253}\text{Es} + {}^4\text{He} \xrightarrow{256} \text{Md} + n$ . Мы осуществили ее в циклотроне, где пучок ядер гелия ударяется о мишень — кусочек очень тонкой золотой фольги, на заднюю поверхность которой нанесен электролитическим способом неразличимый простым глазом слой эйнштейния, не более, чем несколько миллиардов атомов. Позади мишени расположена еще одна золотая фольга, которая захватывает атомы нового элемента как только они вылетают из мишени. Во время бомбардировки мишени все помещение, где расположен циклотрон, было наглухо закрыто. Харви и Гиорсо находились снаружи, за «водяной дверью» — большим баком на роликовых катках, наполненным водой. Оставалось лишь ожидать стартового выстрела, чтобы начать эту необычную скачку с препятствиями. Мы рассчитывали в нашем первом опыте получить всего только один или, может быть, два атома 101-го элемента. И эти один или два атома нужно было выделить из миллиардов атомов эйнштейния и идентифицировать менее чем за полчаса. Как только был подан сигнал отбоя, Харви и Гиорсо немедленно отодвинули «водяную дверь» и ринулись внутрь. Гиорсо быстро вынул из мишени «держатель», Харви снял двумя пинцетами вторую золотую фольгу и запихнул ее в пробирку. Затем он помчался по коридорам и вверх по лестницам в комнату, предназначенную для временной лаборатории. Там Харви передал фольгу Грегори Чоппину, который стал нагревать ее в растворе, с тем чтобы золото растворилось. В итоге мы получили жидкость, содержащую золото, смесь некоторых других элементов и, возможно, несколько атомов менделевия...

Остальные необходимые химические операции надо было производить за милю от циклотрона, на вершине холма, в Радиационной лаборатории. Гиорсо уже сидел за рулем автомашины возле здания циклотрона, готовый сорваться с места и с бешеной скоростью мчаться на холм.

У нас имелось — мы надеялись, что это так — несколько атомов элемента № 101, и наша задача заключалась в том, чтобы выделить и идентифицировать их раньше, чем они успеют распасться. Менделевий является настолько короткоживущим элементом, что половина любого количества его распадается приблизительно за полчаса. Драгоценные капли раствора были привезены на холм Беркли в корпус ядерной химии. Чоппин и Харви бросились в лабораторию, где их ожидал Стенли Томпсон с аппаратурой, предназначенной для отделения 101-го элемента от эйнштейния и всех других элементов, которые могут присутствовать в растворе.

Вначале жидкость была пропущена через ионообменную колонку, чтобы избавиться от золота. Золото задерживается в колонке, в то время как раствор, содержащий менделевий, капает со дна ее. Эти капли были высушены и вновь растворены, после чего Томпсон пропустил их через вторую колонку для отделения менделевия от любых других элементов, которые все еще могли оставаться в растворе.

Эти капли, падающие со дна колонки, последовательно принимались на небольшие платиновые пластинки, которые высушивались. Далее пластинки были перенесены в «счетную комнату», где Гиорсо поместил каждую пластинку в свой счетчик. Если какое-то количество менделевия присутствовало в одной из исследуемых капель, то его можно было бы выявить по характеру радиоактивного распада. Когда атом нового элемента распадается, то образовавшиеся при этом осколки создают в счетчике «вспышку» сильной ионизации. Этот импульс тока вызывает скачок пера на регистрационной ленте записывающего прибора.

Во время первого эксперимента нам пришлось ждать более часа, прежде чем перо подскочило до середины шкалы и упало обратно, нарисовав линию, что означало распад впервые открытого атома менделевия. Мы обнаруживали приблизительно по одному атому менделевия в каждом из наших первых экспериментов. Было поставлено около дюжины опытов, и наш общий итог составил 17 атомов нового элемента».

По современным данным период полураспада менделевия-256 составляет 76 мин, так что первый в истории атом менделевия прожил как раз столько, сколько ему и «положено».

**Пример 9.** Радиоуглеродный метод датировки основан на следующем. Под действием нейтронов космического излучения на атмосферный азот непрерывно образуется радиоактивный  $^{14}\text{C}$  (радиоуглерод) с  $t_{1/2} = 5370$  лет. В воздухе его атомы быстро окисляются до  $^{14}\text{CO}_2$  и далее участвуют в круговороте углерода, в том числе в обменных процессах в живой природе. Поскольку радиоуглерод непрерывно образуется в атмосфере, а также непрерывно распадается, на Земле давно установилась его стационарная концентрация. Это означает, что содер-

жание радиоуглерода в обычном углероде постоянно для любых живых объектов, участвующих в круговороте углерода. Поскольку скорость образования радиоуглерода невелика (во всей атмосфере за год его образуется всего лишь 10 кг), стационарная концентрация радиоуглерода в обычном углероде очень мала и составляет всего  $10^{-10}$  %.

Углерод животного или растительного происхождения обладает постоянной, хотя и очень слабой активностью — 14,2 распада на 1 г углерода за 1 мин. Однако содержание  $^{14}\text{C}$  экспоненциально уменьшается со временем с того момента, когда образец больше не участвует в биологических процессах, например, после спиливания дерева. В результате по активности  $^{14}\text{C}$  можно определить абсолютный возраст археологических углеродсодержащих образцов (при этом делаются различные поправки на вариации космического излучения в разные эпохи, на техногенные выбросы  $^{14}\text{C}$  в атмосферу и т. п.). Основная трудность в применении этого метода состоит в необходимости очень точного измерения очень слабой радиоактивности от  $^{14}\text{C}$ ; в противном случае результат получится очень приблизительный. Измерение слабых активностей затрудняется значительно более интенсивным всепроникающим фоном от излучения различных радионуклидов в земной коре, стенах зданий и т. д., а также от космического излучения.

Оценим предельный определяемый таким образом возраст. Сначала определим  $k = \ln 2/t_{1/2} \sim 1,29 \cdot 10^{-4}$  лет. Начальная активность «живого» образца  $a_0 = 14,2 \text{ г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Пусть чувствительность анализа составляет  $a_1 = 0,01 \text{ г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Тогда по формуле  $a_1 = a_0 \exp(-kt)$  найдем верхний предел датировки радиоуглеродным методом. Он составляет  $t = (1/k) \ln(a_0/a) \sim 56000$  лет.

Данным методом можно, например, определить, когда жил египетский фараон Сесострис III. Активность углерода из деревянной планки его саркофага составляет  $8,7 \text{ г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ . По формуле радиоактивного распада получаем, что фараон жил (вернее, дерево для планки было срублено) 3800 лет назад.

Из-за низкой радиоактивности радиоуглерода в настоящее время для подобных датировок анализы проводят с помощью намного более чувствительных времяпролетных масс-спектрометров. Так, например, в конце 1980-х гг. был определен возраст знаменитой Туринской плащаницы (Nature. 1989. V. 336. P. 611–615; примечательно, что у этой статьи — 21 автор!). Однако когда таким методом был определен «возраст» травы, росшей возле оживленной автостреды, результат казался завышенным в тысячи раз! Причина очевидна: для фотосинтеза трава использовала в значительной мере углекислый газ из выхлопа автотранспорта, а он образовался при горении нефти. Возраст нефти исчисляется миллионами лет, поэтому в ней не осталось радиоуглерода.

**Пример 10.** Калий — один из самых распространенных элементов в земной коре; его кларк составляет 2,1%. Этот элемент представлен тремя изотопами:

Нуклид . . . . .	<sup>39</sup> K	<sup>40</sup> K	<sup>41</sup> K
Содержание в природном калии, % . . .	93,2581	0,0117	6,7302
Относительная атомная масса . . . . .	38,9637	39,9640	40,9618

Относительная атомная масса природного калия с учетом распространенности трех его изотопов в настоящее время  $A_r = 39,0983$ . Один из изотопов калия, калий-40, радиоактивен. Период его полураспада равен  $1,26 \cdot 10^9$  лет. Такой большой период полураспада объясняет тот факт, что <sup>40</sup>K «дожил» до нашего времени с момента его синтеза в ядерных реакциях внутри звезд. Скорость его распада настолько мала, что не представляет опасности для живых организмов. Можно подсчитать, сколько атомов калия-40 распадается в теле человека в единицу времени.

В человеке массой 70 кг на долю калия приходится 140 г (интересно, что натрия в нем меньше — 100 г), из которых 0,0164 г — это <sup>40</sup>K. Этой массе соответствует примерно  $2,5 \cdot 10^{20}$  атомов. Из уравнения скорости его радиоактивного распада:  $\omega = kN$ , где  $N$  — количество имеющихся атомов (ввиду огромного периода полураспада это количество со временем практически не меняется), находим, что  $\omega \sim 4,4 \cdot 10^3$ . Это означает, что несмотря на большое время жизни, в организме человека каждую секунду распадается примерно 4400 атомов <sup>40</sup>K или 380 млн в сутки! Не исключено, что такое «внутреннее» облучение и явилось одной из причин мутаций в ходе эволюции живой природы.

Калий-40 частично претерпевает бета-распад:  $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ca} + e$ , а частично — электронный захват:  $^{40}\text{K} + e \rightarrow ^{40}\text{Ar}$ . Именно таким путем образовался в основном атмосферный аргон, которого в воздухе очень много, около 1%. Нетрудно подсчитать, что в теле человека такой массы за 50 лет образуется  $3 \cdot 10^{-8}$  л аргона. И чтобы надуть за 50 лет этим аргоном 5-литровый шарик, потребуется 30-кратное население Земли...

Не менее интересно подсчитать, каково было значение относительной атомной массы природного калия на Земле, если бы ее смог определить химик другой цивилизации 4,6 млрд лет назад, когда Земля только образовалась. Относительная атомная масса калия определяется в основном самым распространенным изотопом, <sup>39</sup>K, но она постоянно уменьшается со временем в результате распада более тяжелого <sup>40</sup>K. С момента образования Земли прошло примерно четыре периода полураспада <sup>40</sup>K. За это время количество этого изотопа снизилось в  $N_0/N = \exp(\ln 2 \cdot 4,6/1,26) = 12,6$  раза. Возьмем 100 атомов из совре-

менной земной коры. Среди них в среднем будет 93,2581 атомов  $^{39}\text{K}$ , 0,0117 атомов  $^{40}\text{K}$  и 6,7302 атомов  $^{41}\text{K}$ . Когда образовалась Земля, количество атомов  $^{39}\text{K}$  и  $^{41}\text{K}$  было таким же, как сейчас, а число атомов  $^{40}\text{K}$  было в 12,6 раза больше — 0,1474. И тогда взятый образец содержал  $100 + (0,1474 - 0,0117) = 100,1357$  атомов калия, общая масса которых была  $93,2581 \cdot 38,9637 + 0,1474 \cdot 39,9640 + 6,7302 \cdot 40,9618 = 3915,2524$ , а относительная атомная масса природного калия составляла в те времена  $3915,2424/100,1357 = 39,0995$ . Отличие в третьем знаке после запятой от современного значения квалифицированный химик тех лет легко бы установил.

**Пример 11.** Для определения возраста минерала, найденном в штате Вирджиния в США, был проведен его анализ на содержание тория-232 ( $t_{1/2} = 1,40 \cdot 10^{10}$  лет) и конечного продукта его распада —  $^{208}\text{Pb}$ . Оказалось, что на каждый грамм тория приходится 56,5 мг свинца. Из закона реакций 1-го порядка находим, что  $N_{\text{Pb}}/N_{\text{Th}} = e^{kt} - 1$ . Из этого уравнения, делая поправку на разность масс атомов тория и свинца:  $N_{\text{Pb}}/N_{\text{Th}} = (m_{\text{Pb}}/m_{\text{Th}})(232/208)$ , получаем  $t = 1,23$  млрд лет.

Некоторые другие задачи, связанные с реакциями первого порядка, будут рассмотрены в следующих разделах.

## § 15. НЕОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ ДРУГИХ ПОРЯДКОВ

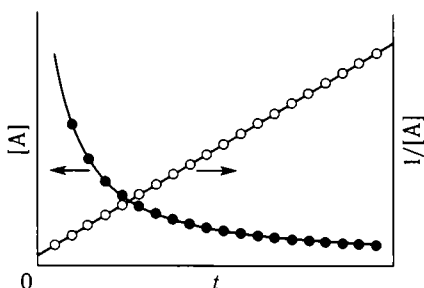
В этом разделе будут рассмотрены реакции только с целыми порядками. Для реакции нулевого порядка ее скорость не зависит от концентрации:  $w = -kt$ . Следовательно, кинетическая кривая для исходного вещества будет представлять собой прямую с отрицательным наклоном. Такое возможно, например, для фотохимических реакций при условии полного поглощения света веществом. При этом условии ее скорость будет определяться только интенсивностью поглощенного света. Конечно, в конце реакции, когда исходного реагента будет так мало, что часть излучения останется непоглощенной, скорость реакции станет зависеть от концентрации, так что прямая не упрется в ось времени, а начнет экспоненциально к ней приближаться.

Другой пример — каталитическая реакция, идущая в кинетическом режиме. Это означает, что скорость реакции ограничивается активностью катализатора, и диффузия к нему реагентов (как и принудительное перемешивание) на эту скорость не влияет. Поэтому и концентрация вещества также не оказывает влияния на скорость, которая определяется только катализатором. И в данном случае к концу процесса, когда реагента останется мало и его диффузия к катализатору не сможет обеспечить «полную загрузку» катализатора, реакция перейдет в диффузионный режим и форма кинетической кривой изменится.

Рассмотрим теперь реакции второго порядка. Самый простой случай — образование продукта Р при взаимодействии двух молекул реагента:  $2A \rightarrow P$ . Тогда скорость реакции  $w = -1/2 d[A]/dt = d[P]/dt = k[A]^2$ , откуда  $d[A]/dt = -2k[A]^2$ . Такой же вид имеет уравнение скорости в случае бимолекулярной реакции  $A + B \rightarrow P$ , если  $[A]_0 = [B]_0$  (при этом концентрации реагентов, в соответствии со стехиометрией реакции, будут одинаковыми до самого окончания процесса). В этом случае

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A][B] = k[A]^2.$$

Поскольку размерность скорости реакции — моль/(л · с), размерность константы скорости 2-го порядка — л/(моль · с). Интегрирование последнего уравнения дает гиперболическую зависимость концентрации исходного вещества от времени:  $1/[A] - 1/[A]_0 = kt$ ; это — уравнение прямой в координатах обратная концентрация — время, как это показано на рис. 25. Из наклона прямой получают константу скорости. Кинетическое уравнение можно переписать в виде  $[A] = 1/(kt + 1/[A]_0)$ .



**Рис. 25.** Зависимость от времени концентрации реагента А и обратной величины для реакции второго порядка

Интеграл этого выражения расходится, т. е. площадь под соответствующим графиком (рис. 25) бесконечна. Период полупревращения для реакции второго порядка уже не является постоянной величиной: при  $[A] = [A]_0/2$  время полупревращения  $t_{1/2} = 1/k[A]$ , т. е. по мере протекания реакции период полупревращения увеличивается.

В случае  $[A]_0 \neq [B]_0$  для интегрирования уравнения скорости одну из переменных выражают через другую, используя уравнение материального баланса:  $[A] + [B] = [A]_0 + [B]_0$ . После интегрирования при известных начальных условиях получаем зависимость концентрации реагентов от времени:

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} = kt.$$

Для реакции 3-го порядка  $A + B + C \rightarrow P$  в простейшем случае равенства концентраций всех трех реагентов кинетическое уравнение имеет вид  $1/[A]^2 - 1/[A]_0^2 = 2kt$ , а общем случае, для реакции  $n$ -го порядка (кроме первого!)  $1/[A]^{n-1} - 1/[A]_0^{n-1} = (n-1)kt$ . Размерность константы скорости реакции 3-го порядка л<sup>2</sup>/(моль<sup>2</sup> · с).

Кинетические уравнения для реакции 3-го порядка вида  $A + 2B \rightarrow P$  или  $A + B + C \rightarrow P$  при неравенстве начальных концентраций реагентов довольно громоздки и неудобны для расчетов (соответствующие выражения можно найти в учебниках). На практике с ними приходится иметь дело редко.

При выводе кинетических уравнений в интегральной форме для реакций различной стехиометрии следует внимательно следить за стехиометрическими коэффициентами в химическом уравнении реакции.

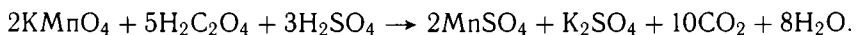
Приведем несколько примеров особенностей реакций, порядок которых больше первого.

**Пример 1.** Очевидно, что чем больше порядок реакции, тем быстрее ее скорость уменьшается со временем при уменьшении концентрации реагентов. Это очевидно следует из теории столкновений: с уменьшением концентрации молекул снижается частота их столкновений и соответственно и скорость реакции. Чтобы наглядно представить, насколько сильно такое замедление, рассчитаем, во сколько раз время окончания реакции превышает время ее полупревращения. За окончание реакции примем момент, когда она прошла на 99%, т. е. когда концентрация исходного вещества снизилась в сто раз. Для простоты будем считать, что концентрации всех исходных реагентов для реакций второго и третьего порядков равны.

Для реакции первого порядка  $t_{0,50} = \ln 2/k$ ,  $t_{0,99} = -\ln([A]/[A]_0)/k$ . Отношение  $t_{0,99}/t_{0,50} = -\ln 0,01/\ln 2 = 6,64$ . Для реакции второго порядка  $t_{0,50} = 1/k[A]_0$ ,  $t_{0,99} = 99/k[A]_0$  и отношение времен  $t_{0,99}/t_{0,50} = 99$ . Для реакции третьего порядка  $t_{0,50} = 3/(2k[A]_0^2)$ ,  $t_{0,99} = 9999/(2k[A]_0^2)$ , и отношение  $t_{0,99}/t_{0,50}$  оказывается равным 3333! В литературе известны примеры, когда кинетическая кривая для реакции 3-го порядка спадала так медленно, что реакцию считали завершенной. Известны также случаи, когда для реакции 1-го порядка из-за сильного поднятия «нулевой линии» (см. пример 1 в предыдущем параграфе) обработку кинетической кривой проводили, отсчитывая концентрацию (вернее, пропорциональное ей оптическое поглощение) от нулевой линии прибора. При этом обработка кинетической кривой при неверном отсчете нуля ошибочно показала, что реакция имеет третий порядок. А неверное определение порядка реакции приводит к неверному выводу о ее механизме, как это будет показано на следующем примере определения механизма очень важных реакций на основании исследования их кинетики.

Следует отметить, что известно также немало реакций, скорость которых увеличивается со временем. Например, если медную пластинку опустить в раствор чистой азотной кислоты, то скорость реакции будет расти со временем, что можно наблюдать путем периодического

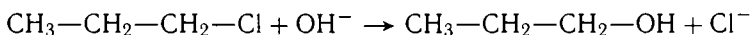
взвешивания пластинки или измерения объема выделяющихся газов. Ускоряется со временем также процесс растворения алюминия в водных растворах сильных щелочей. Причины такого ускорения могут быть разными. Это ускорение может быть связано с удалением защитной оксидной пленки с поверхности металла, или с постепенным нагревом веществ в ходе реакции, или с накоплением веществ, ускоряющих реакцию; в последнем случае реакция называется автокаталитической. Один из самых известных примеров такого рода — реакция окисления перманганатом калия щавелевой кислоты в кислой среде:



Эту реакцию используют в лаборатории для точного определения концентрации перманганата. Определение (путем титрования) проводят по раствору щавелевой кислоты с известной концентрацией (его готовят по навеске твердой кислоты). Вначале эта реакция идет очень медленно и требует подогрева раствора, но постепенно она сильно ускоряется. Исследования ее механизма показали, что на первой стадии марганец в степени окисления +7 не восстанавливается сразу щавелевой кислотой до конечного состояния +2, а образует продукты с промежуточной степенью окисления. Эта реакция идет медленно. Но образовавшиеся промежуточные продукты быстро окисляют щавелевую кислоту до углекислого газа и воды. Один из конечных продуктов реакции,  $\text{MnSO}_4$ , быстро реагирует с исходным перманганатом, давая продукты с промежуточной степенью окисления. Поэтому чем больше накапливается  $\text{MnSO}_4$ , тем быстрее идет реакция.

**Пример 2.** В середине 1930-х годов известный английский химик Кристофер Ингольд изучал с сотрудниками кинетику щелочного гидролиза ряда алкилгалогенидов, где галоген брался из ряда хлор–бром–иод; в этом ряду реакционная способность как неорганических, так и органических галогенидов увеличивается. (Два слова об Ингольде. Он является основателем физической органической химии, ввел также в химию понятие о хиральности. Однако в СССР начала 1950-х годов в ходе очередной идеологической кампании его имя в химии, как и имя Лайнуса Полинга, стало такими же ругательным, как имена Вейсмана и Моргана в биологии, а приверженцы его теории мезомерии лишались работы.)

Как обнаружил Ингольд, реакция щелочного гидролиза, например, нормального (т. е. с неразветвленной углеродной цепью) пропилхлорида с образованием пропилового спирта и хлорид-ионов:

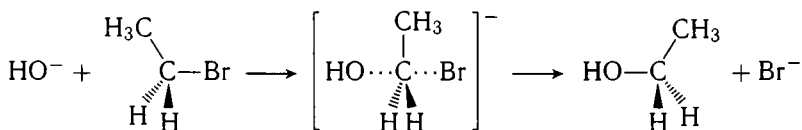


имеет второй порядок (первый по каждому реагенту). Реакция же щелочного гидролиза третичного (т. е. с наиболее разветвленной углеродной цепью) бутилиодида с образованием *трет*-бутилового спирта и иодид-ионов:  $(\text{CH}_3)_3\text{C—I} + \text{OH}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C—OH} + \text{I}^-$  имеет первый порядок по алкилгалогениду и не зависит от концентрации щелочи. Когда же для реакции был взят изопропилбромид, т. е. вещество «промежуточного» строения (вторичный алкильный радикал и «промежуточный» в ряду галогенов бром), кинетика реакции оказалась более сложной. В этой реакции образуются бромид-ионы и изопропиловый спирт (он, кстати, продается в хозяйственных магазинах как средство для мытья окон):  $(\text{CH}_3)_2\text{CH—Br} + \text{OH}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH—OH} + \text{Br}^-$ . При высоких концентрациях реагентов (порядка 1,5 моль/л) реакция имела второй порядок. При очень низких концентрациях (порядка 0,001 моль/л) — реакция имела первый порядок по изопропилбромиду и не зависела от концентрации щелочи. Когда же концентрации реагентов были порядка 0,1 моль/л, реакция не имела определенного порядка: он менялся по мере ее протекания.

Размышляя над объяснением подобных экспериментальных данных, Ингольд пришел к очень важным выводам относительно механизмов этой и ряда сходных реакций. Реакцию первого порядка он обозначил символом  $\text{S}_{\text{N}}1$  (от *англ.* Substitution Nucleophilic — нуклеофильное замещение, при котором атакующий реагент — нуклеофил с избыточной электронной плотностью ищет участок в молекуле, в котором заряд атомного ядра не полностью скомпенсирован орбитальными электронами; антиподом являются электрофильные реакции). Соответственно бимолекулярную реакцию второго порядка Ингольд обозначил символом  $\text{S}_{\text{N}}2$  (оба символа широко используются в органической химии).

В случае механизма  $\text{S}_{\text{N}}1$  вначале происходит медленная ионизация молекулы:  $\text{R—X} \rightarrow \text{R}^+ + \text{X}^-$  (где X — атом галогена, R — алкильный радикал). Ионизация возможна, если промежуточный катион может стать плоским, и при этом происходит достаточно сильная делокализация положительного заряда по всему катиону, что понижает энергию частицы; именно третичные катионы наиболее стабильны. Образовавшись, катион очень быстро, с диффузионной скоростью, рекомбинирует с гидроксид-анионом, образуя молекулу спирта:  $\text{R}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{R—OH}$ . Именно первая стадия определяет скорость реакции в целом, поэтому она зависит только от концентрации алкилгалогенида и имеет первый порядок.

В случае бимолекулярной реакции типа  $\text{S}_{\text{N}}2$  механизм иной. В случае этилбромида его можно представить схемой, на которой сплошные и штриховые треугольнички показывают направления связей над и под плоскостью рисунка:



Здесь анион  $\text{OH}^-$  атакует атом углерода бромида, «выворачивая» обращенные к нему связи при тетраэдрическом атоме углерода (примерно так, как сильный ветер выворачивает зонтик). Это приводит к тому, что если исходная молекула была оптически активной (все заместители у центрального атома С были разными), то происходит так называемая инверсия стереохимической конфигурации у этого атома, и знак оптического вращения вещества часто меняется на противоположный. Скорость этой реакции пропорциональна концентрации обоих реагентов.

А что происходит в случае изопропилбромида? В результате «промежуточности» этого алкилгалогенида, его щелочной гидролиз может осуществляться одновременно по двум указанным механизмам. К чему это приводит? Данную реакцию очень удобно изучать при равных концентрациях реагентов. А следить за ее кинетикой легко, отбирая в определенные моменты времени пробы и анализируя в них концентрацию оставшейся щелочи. Тогда для реакции  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$  при  $[\text{A}] = [\text{B}]$  ее скорость можно записать в виде  $w = k_1[\text{A}] + k_{II}[\text{A}][\text{B}] = k_1[\text{A}] + k_{II}[\text{A}]^2$ , где  $k_1$  и  $k_{II}$  — константы скорости реакций 1-го и 2-го порядка. Как видим, порядок у такой реакции неопределенный. Но если мы резко, например, в 100 раз, уменьшим концентрацию реагентов, то реакция  $\text{S}_\text{N}1$  с константой скорости  $k_1$  замедлится тоже в 100 раз, а реакция  $\text{S}_\text{N}2$  замедлится в 10000 раз, и ее скорость может стать пренебрежимо малой по сравнению со скоростью реакции первого порядка. В результате экспериментально будет наблюдаться первый порядок, хотя реакция, конечно, будет идти медленно (в случае изопропилбромида она шла несколько суток).

Если же увеличить концентрацию обоих реагентов в те же 100 раз, то в этом случае будет уже преобладать бимолекулярный механизм  $\text{S}_\text{N}2$ , и экспериментально будет наблюдаться второй порядок реакции.

Если в этих крайних условиях измерить константы  $k_1$  и  $k_{II}$ , то можно рассчитать долю каждого из механизма при разных концентрациях, которая для  $\text{S}_\text{N}1$  равна  $k_1[\text{A}]/(k_1[\text{A}] + k_{II}[\text{A}]^2) = k_1/(k_1 + k_{II}[\text{A}])$ . Конечно, это можно сделать только для начальной стадии реакции, поскольку по мере расходования реагентов и снижения их концентрации соотношение механизмов может меняться. Так, при высоких концентрациях (1,5 моль/л) реакция шла по механизму  $\text{S}_\text{N}1$  на 3,3%, при низких (0,001 моль/л) — на 98,2%, а при концентрации 0,05 моль/л — на 50%.

**Пример 3.** Разложение пероксида бензоила  $(C_6H_5CO)_2O_2$  (ПБ) — один из стандартных методов инициирования радикальной полимеризации, эта реакция идет с удобной для измерения скоростью при температурах порядка  $80^\circ C$ . Поэтому кинетику разложения ПБ изучали многие химики. Если константу скорости этой реакции рассчитать по начальной скорости  $w_0 = k[ПБ]_0$  в предположении о первом порядке реакции, то окажется, что она зависит от концентрации:

$[ПБ]_0$ , моль/л . . .	0,0109	0,0214	0,0384	0,0798	0,163	0,276	0,316
$k/10^{-4}$ , $c^{-1}$ . . . . .	0,156	0,158	0,160	0,171	0,181	0,198	0,205

Для объяснения этих данных было предположено, что идут одновременно две параллельные реакции: мономолекулярный распад ПБ (реакция 1-го порядка) и бимолекулярная реакция с участием двух молекул пероксида (реакция 2-го порядка). Выяснение механизма этих реакций было темой отдельных исследований.

Для схемы из двух параллельных реакций кинетическое уравнение имеет такой же вид, как и в случае гидролиза изопропилбромиды:  $-d[ПБ]/dt = k_I[ПБ] + 2k_{II}[ПБ]$ . Это уравнение можно записать в виде  $-d[ПБ]/dt = (k_I + 2k_{II}[ПБ])[ПБ] = k_{эфф}[ПБ]$ , где  $k_{эфф}$  — эффективная константа скорости 1-го порядка, определенная из эксперимента (в предположении только о первом порядке реакции). Легко проверить, что экспериментальные данные действительно описываются прямой в соответствии с уравнением  $k_{эфф} = k_I + 2k_{II}[ПБ]$ , наклон которой дает  $k_{II} = 8,5 \cdot 10^{-6}$  л/(моль  $\cdot$  с), а отсечение на оси ординат (т. е. экстраполяция к нулевой концентрации пероксида) дает  $k_I = 1,55 \cdot 10^{-5}$   $c^{-1}$ . Видно, что чем меньше концентрация, тем больше доля мономолекулярного распада пероксида. Легко подсчитать, что при минимальной исследованной концентрации время полупревращения равно  $\ln 2/k_I = 12,4$  ч. С увеличением концентрации растет вклад бимолекулярного механизма, который достигает 50% при концентрации вещества  $k_I/k_{II} = 1,82$  моль/л. При такой концентрации реакция прошла бы наполовину (при отсутствии мономолекулярного распада) за время  $1/k_{II}[ПБ]_0 \approx 18$  ч.

**Пример 4.** Пары иода при температуре  $100^\circ C$  и давлении 100 ммрт. ст. облучали наносекундными ( $10^{-9}$  с) лазерными импульсами, каждый из которых вызывает частичную диссоциацию молекулярного иода и создает в 1  $cm^3$   $10^{16}$  атомов иода. Интервал между импульсами равен  $10^{-5}$  с. После каждого импульса атомы иода рекомбинируют в результате реакций  $I + I + I_2 \rightarrow 2I_2$  или  $I + I + I \rightarrow I_2 + I$  (третья частица отводит избыточную энергию и стабилизирует молекулу  $I_2$  на ее колебательных уровнях). Константа скорости  $k_{III}$  реакции 3-го порядка (она одинакова для обеих реакций рекомбинации) равна  $3,00 \cdot 10^{-30}$   $cm^6 \cdot c^{-1}$ .

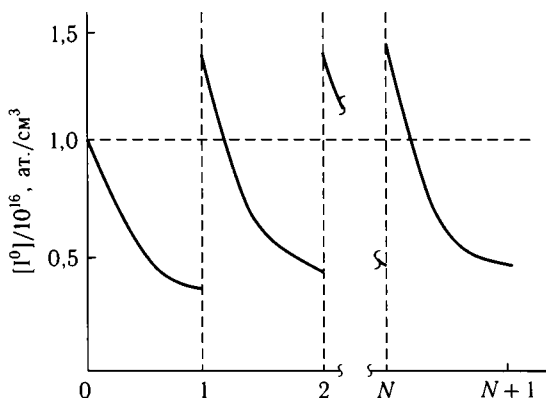
Как будут выглядеть кинетические кривые для атомарного иода? Что изменится, если следить за концентрацией атомов иода с помощью инерционного фотометра с постоянной времени порядка 0,1 с? Считать, что пары иода подчиняются уравнению идеальных газов (можно показать, что вандерваальсовы поправки не вносят существенных изменений). Пересчет константы скорости в стандартную для химии размерность не требуется, если все расчеты относить к объему 1 см<sup>3</sup>.

Использование кинетических уравнений для реакции 3-го порядка приводит к трудоемким расчетам. Однако в данном случае концентрация молекулярного иода в системе значительно превышает концентрацию атомарного иода. Действительно, нетрудно подсчитать, что в условиях эксперимента в 1 см<sup>3</sup> содержится  $2,57 \cdot 10^{18}$  молекул I<sub>2</sub>, что более чем на два порядка больше концентрации атомарного иода. Таким образом, концентрацию молекулярного иода можно считать постоянной. Это сразу же резко упрощает картину. Во-первых, можно не учитывать вторую реакцию рекомбинации, когда роль «третьей частицы» играют атомы иода. Во-вторых, для первой реакции рекомбинации порядок реакции снижается до псевдодвотерого, и ее скорость описывается простым уравнением второго порядка:  $d[I]/dt = -2k_{III}[I]^2[I]_2 = k_{II}[I]^2$ , где  $k_{II} = 2k_{III}[I]_2 = 1,54 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup>.

Сначала посмотрим, как меняется концентрация атомов иода со временем между первым и вторым импульсами. По уравнению реакции второго порядка получаем, что за 10<sup>-5</sup> с, т. е. перед вторым импульсом  $[I] = 0,39 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Таким образом, около 40% исходных атомов иода не успели рекомбинировать к началу 2-го импульса, после которого их концентрация возрастет до  $1,396 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Следовательно, с каждым последующим импульсом концентрация атомов иода будет увеличиваться, но не бесконечно: чем эта концентрация больше, тем больше будет и скорость их рекомбинации. Поэтому рано или поздно будет достигнут стационарный режим, при котором за время между импульсами концентрация атомов иода будет снижаться на 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>, т. е. ровно на столько, на сколько она увеличивается в момент импульса. Расчеты показывают, что стационарный режим достигается уже через несколько импульсов. Действительно, к концу 2-го импульса  $[I] = 0,442 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, а к концу 3-го  $[I] = 0,447 \cdot 10^{16}$  см<sup>3</sup>.

Стационарную концентрацию атомов (отнесем ее к концу импульса) определяем из уравнений:  $1/[I]_{\text{стац}} - 1/[I]_0 = k_{II}t$  и  $[I]_0 - [I]_{\text{стац}} = 10^{16}$ , где  $[I]_0$  — концентрация атомов иода сразу после предыдущего импульса,  $t = 10^{-5}$  с. Решая совместно эти уравнения, получаем для стационарного режима:  $[I]_{\text{стац}} = 0,448 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Вид кинетических кривых после первых двух импульсов и в стационарном режиме показан на рис. 26.

Можно рассчитать также концентрацию атомов иода в середине между импульсами, при  $t = 5 \cdot 10^{-6}$  с; она равна  $0,684 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .



**Рис. 26.** Изменение концентрации атомов иода между короткими лазерными импульсами

Фотометр является «медленным» прибором по сравнению с масштабом происходящих колебаний концентрации атомов, поэтому он покажет некоторую усредненную концентрацию. Однако она не равна полученной для середины между импульсами, так как «вклад» в показания прибора изменяющегося оптического поглощения атомов в первую половину интервала между импульсами больше, чем во вторую половину: прибор фактически интегрирует кинетическую кривую  $[I](t)$ . Поэтому усредненная фотометром концентрация определяется выражением  $[I]_{\text{фот}} = (1/t) \int_0^t [I](t) dt$ . Подставляя в эту формулу  $[I] = (1/[I]_0 + k_{II}t)^{-1}$  и  $t = 10^{-5}$  с, получаем  $[I]_{\text{фот}} = 0,76 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

**Пример 5.** Рассмотрим эксперимент, сходный с предыдущим: поглощение короткого лазерного импульса молекулярным хлором, начальная концентрация которого в сосуде  $[Cl_2]_0 = 0,01$  моль/л. Отличие состоит в том, что импульс намного более мощный, и вызывает диссоциацию хлора на 5% в первом опыте, и на 90% во втором. Атомы Cl рекомбинируют так же, как и атомы иода:  $Cl + Cl + Cl_2 \rightarrow 2Cl_2$  и  $Cl + Cl + Cl \rightarrow Cl_2 + Cl$ . Константа скорости для реакции 3-го порядка (она также одинакова для обеих реакций) равна  $3 \cdot 10^{10} \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ . Требуется найти концентрацию атомарного хлора через 1 мкс после импульса в обоих случаях.

В первом случае (диссоциация на 5%) можно, как и в предыдущей задаче, считать, что  $[Cl_2] = c_0 \approx \text{const}$ , так как эта концентрация увеличивается от  $0,95c_0$  сразу после импульса до  $c_0 = 0,01$  моль/л после

окончания реакции. Тогда, как и в случае атомов иода, можно учитывать только первую реакцию рекомбинации атомов хлора. Их концентрация уменьшается от  $2 \cdot 0,05c_0 = 10^{-3}$  моль/л в начальный момент до нуля после окончания реакции. Решая кинетическое уравнение для реакции псевдвторого порядка ( $k_{II} = 2k_{III}c_0 = 6 \cdot 10^8$  л/(моль · с)), получаем, что через  $10^{-6}$  с после импульса  $[Cl] = 6,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Во втором опыте концентрация атомарного хлора в начальный момент значительно превышает концентрацию молекулярного хлора: они равны  $[Cl]_0 = 0,018$  моль/л,  $[Cl_2]_0 = 0,001$  моль/л. Далее в ходе темновой реакции величина  $[Cl]$  снижается, а  $[Cl_2]$  растет, поэтому в кинетическом уравнении для атомов хлора следует учитывать обе реакции рекомбинации:

$$\frac{d[Cl]}{dt} = -2k_{III}[Cl]^2[Cl_2] - 2k_{III}[Cl]^3$$

(во второй реакции исчезают одновременно только два атома хлора).

Для решения этого дифференциального уравнения учтем, что переменные  $[Cl]$  и  $[Cl_2]$  связаны между собой уравнением материального баланса: в любой момент времени  $[Cl_2] + [Cl]/2 = [Cl_2]_0 = c_0$ , откуда  $[Cl_2] = c_0 - [Cl]/2$ . Подставив эту величину в кинетическое уравнение и обозначив  $[Cl] = x$  и  $2c_0 = a$ , получим дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными:  $dx/dt = -kx^2(a + x)$ . Это уравнение легко решается путем разложения подынтегрального выражения на три слагаемых. С учетом начальных условий (при  $t = 0$   $x = x_0$ ) получаем решение в виде

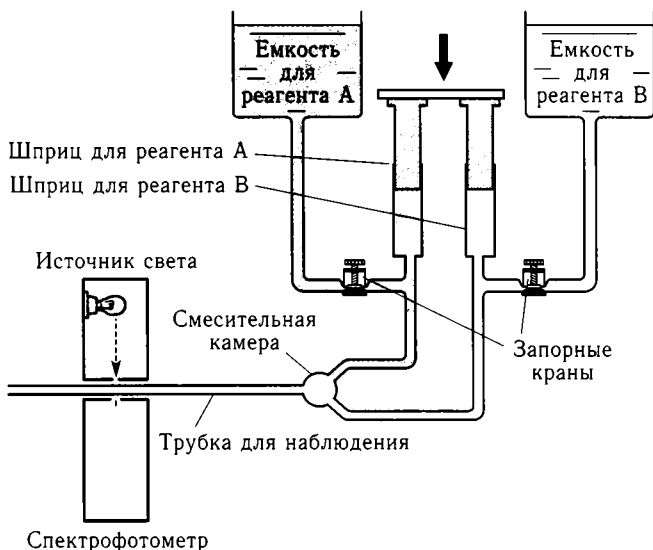
$$\frac{1}{a^2} \ln \frac{x_0(a+x)}{x(a+x_0)} = \frac{1}{ax} - \frac{1}{ax_0} - kt.$$

Подставляя  $x_0 = [Cl]_0 = 0,018$ ,  $a = 2c_0 = 0,02$  и  $t = 10^{-6}$ , получаем уравнение  $\ln 0,474(0,02 + x)/x = 0,02/x - 13,11$ . Его численное решение тем или иным методом дает  $x = 1,32 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

**Пример 6.** В заключение этого параграфа рассмотрим один из методов изучения кинетики очень быстрых реакций. Его разработали в начале 20-х годов XX века английские химики Г. Хартридж и Ф. Рафтон, которые исследовали кинетику очень важной биохимической реакции — взаимодействие кислорода с гемоглобином крови. Для изучения этой быстрой реакции Хартридж и Рафтон применили новый метод, получивший название струевого или проточного.

На рис. 27 показана принципиальная схема довольно простого устройства с использованием оптического метода регистрации. Растворы двух реагентов подаются под давлением (чтобы растворы текли быстрее) в две трубки. Дойдя до смесительной камеры, растворы быстро (в пределе — примерно за одну тысячную секунды) перемешиваются, и затем

смесь проходит через трубку, в определенном месте которой установлено специальное устройство для измерения какого-либо свойства раствора. Это может быть, например, пара прозрачных окошек в противоположных стенках трубки, через которые проходит «зондирующий» луч света. Попадая в спектрофотометр, этот луч может дать информацию о том, какие соединения и в какой концентрации находятся в растворе в тот момент, когда он протекает мимо данной точки.



**Рис. 27.** Схема струевого метода изучения кинетики быстрых реакций

Такое нехитрое устройство позволяет следить за изменениями, происходящими в растворе за очень короткие промежутки времени. Действительно, если скорость струи постоянна и равна, допустим,  $v$ , то в данную точку трубки, где находится измерительное устройство, расположенную на расстоянии  $l$  от смесителя, раствор всегда будет поступать через строго определенное время после начала реакции; это время равно  $t = l/v$ . Следовательно, в данной точке реакция, даже если она идет очень быстро, как бы остановилась. И пока течет струя, степень превращения (и, следовательно, концентрации исходных, промежуточных и конечных веществ) будет оставаться в этой точке постоянной, соответствующей времени  $t$  после начала реакции. Например, если  $v = 10$  м/с (это очень большая скорость для растворов, даже если жидкость невязкая), а  $l = 5$  см, то  $t = 0,005$  с; значит, проводя измерения при этих условиях, мы как бы увидим «застывшее изображение»

реагирующей системы спустя  $5 \cdot 10^{-3}$  с после начала реакции. Изменяя скорость струи или расстояние от смесительной камеры до реагирующего устройства, можно «останавливать» реакцию в разные моменты после ее начала и, следовательно, измерять кинетику процесса. Скорость струи легко определить, зная диаметр трубки и объем раствора, вылившегося из нее, например, за 1 мин.

Что дает этот метод? Во-первых, он позволяет исследовать кинетику, т. е. изменение во времени концентраций веществ даже для быстрых реакций, идущих за сотые, а иногда — и за тысячные доли секунды. Ограничение здесь накладывает только скорость смешения реагентов, а смешать две жидкости быстрее, чем за тысячную долю секунды невозможно. Следовательно, реакция должна протекать не быстрее чем за несколько тысячных долей секунды, иначе она полностью завершится еще в смесительной камере, и дальше уже изучать будет нечего. Во-вторых, при использовании струевого метода появляется возможность изучить, не торопясь (был бы только запас реактивов), даже очень неустойчивые промежуточные продукты, измеряя оптические свойства раствора, его электропроводность или какое-либо другое свойство, которое может сигнализировать о промежуточном соединении.

Прошло всего несколько лет после изобретения струевого метода, как немецкий химик Г. Шмид применил его для изучения реакции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с тиосульфатом натрия, которая была камнем преткновения для химиков в течение десятков лет. Дело в том, что при смешении практически бесцветных растворов этих веществ сразу же появляется интенсивная сине-фиолетовая окраска, которая исчезает через очень короткое время. Продукты этой реакции были хорошо известны (они бесцветны), однако было неизвестно, что представляет собой окрашенное промежуточное соединение. Шмид доказал, что фиолетовое соединение — комплексный катион  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$ . Более того, ему удалось даже измерить константу комплексообразования. Струевой метод позволил решить задачу, которую химики тщетно пытались решить на протяжении многих десятилетий. Было выяснено также, что сильнее всего луч света ослабляется в тех случаях, когда концентрации исходных реагентов равны между собой, что подтверждало состав комплекса:  $\text{Fe}^{3+} : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1 : 1$ . Максимум поглощения света комплексом приходился на оранжевую область спектра (589 нм), что объясняло его окраску.

## § 16. ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

В первой части были рассмотрены методы расчета константы равновесия для ряда обратимых процессов. Иногда можно встретить утверждение о том, что все реакции обратимы в той или иной сте-

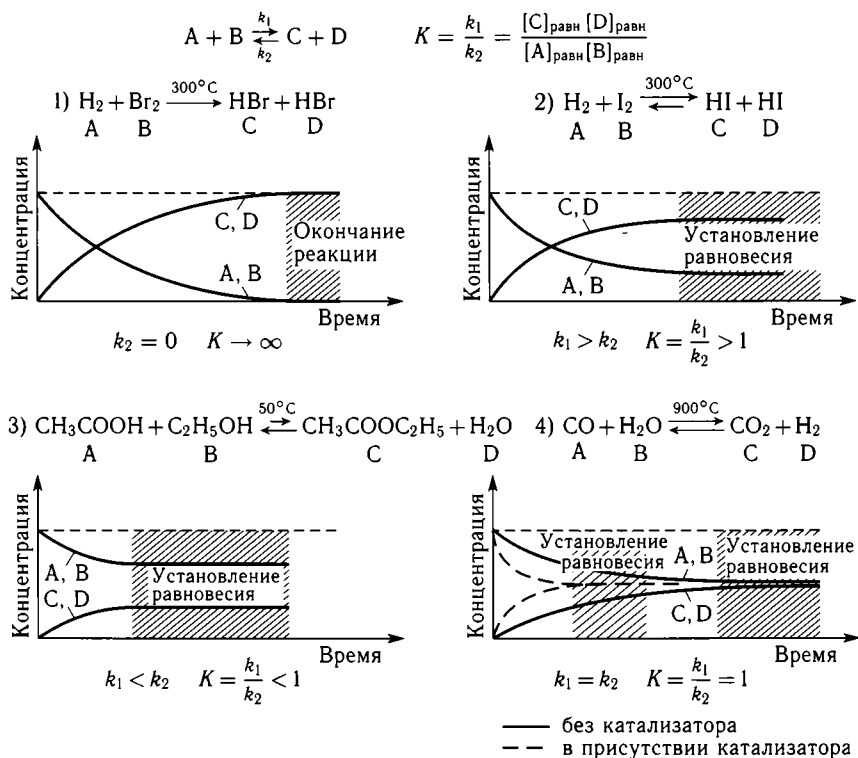
пени и можно говорить лишь о том, что обратная реакция идет в такой малой степени, что ее экспериментально очень трудно обнаружить. Это утверждение неверно, поскольку оно не учитывает конечной делимости вещества на атомы и молекулы. Например, константа равновесия может быть такой большой, что в системе не остается ни единой молекулы исходных реагентов. Или, что то же, продукты реакции за время существования Вселенной не образуют в данных условиях ни единой молекулы исходного вещества. Так, если в замкнутом сосуде сжечь в избытке кислорода 10 г сахарозы, то из образовавшейся смеси  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и оставшегося кислорода не получится ни одной молекулы  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (или любого другого органического вещества). Аналогично после превращения озона в кислород по реакции  $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$  в изолированном от внешних излучений сосуде обратная реакция не пройдет ни в малейшей степени; для этой реакции  $\Delta G_{298}^\circ \approx -325$  кДж, соответственно константа равновесия при этой температуре равна  $10^{54}$ . Аналогично полностью необратима реакция разложения азометана:  $\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$ .

Однако с обратимостью тех или иных процессов, которые считаются необратимыми, на практике часто приходится иметь дело. Например, иодид серебра  $\text{AgI}$  считается нерастворимым веществом. Для него  $\text{PP} = 8,3 \cdot 10^{-17}$  ( $\text{PP}$  — так называемое произведение растворимости, равное в данном случае произведению концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$  в растворе). Однако если ввести в «чистую воду» над осадком  $\text{AgI}$  ионы радиоактивного йода  $^{131}\text{I}$ , а потом отфильтровать и тщательно промыть осадок, то в нем легко можно будет обнаружить радиоактивность. Происходит это из-за того, что имеет место равновесие  $\text{AgI (тв)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^-$ , которое можно частично сместить влево, введя большой избыток иодид ионов в раствор, в соответствии с принципом Ле Шателье.

Опыт показывает, что данное равновесие, несмотря на очень малую растворимость иодида серебра устанавливается быстро! Так, если в воду над осадком  $\text{AgI}$  ввести сульфид-ионы  $\text{S}^{2-}$  (например, в виде сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ ) и перемешать смесь, светло-желтый осадок  $\text{AgI}$  сразу же станет черным, что указывает на образование еще менее растворимого сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  (для него  $\text{PP} = [\text{S}^{2-}][\text{Ag}^+]^2 = 2 \cdot 10^{-50}$ ). Следовательно, равновесие между осадком  $\text{AgI}$  и ионами в растворе устанавливается быстро: введение в раствор сульфида связывает малое количество ионов  $\text{Ag}^+$  в еще менее растворимый  $\text{Ag}_2\text{S}$ , и равновесия  $\text{AgI (тв)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ (\text{раствор}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S (тв)}$  сдвигаются вправо до полного исчезновения иодида.

Еще более впечатляющий пример. Полоску чистого серебра опускают на некоторое время в раствор нитрата серебра  $\text{Ag}^*\text{NO}_3$  (звездочка означает нитрат, меченный радиоактивным изотопом серебра  $^{110}\text{Ag}$  с

периодом полураспада 253 дня; его применяют в биологических исследованиях). После этого полоска обнаруживает слабую бета-активность, которая не исчезает после ее промывания дистиллированной водой и даже соляной кислотой. И только травление азотной кислотой, которая растворяет поверхностный слой серебра, активность полоски исчезает. Этот опыт показывает, что обратимым является также процесс  $\text{Ag (тв)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ \text{ (раствор)}$ .



**Рис. 28.** Примеры приближения к равновесию в разных системах при разных условиях

Вид кинетических кривых для равновесий типа  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$  представлены на рис. 28. На первом графике — кинетические кривые для практически необратимой (в данных условиях) реакции водорода с бромом. На остальных трех — приближение к равновесию и равновесные концентрации при разных соотношениях констант скорости прямой и обратной реакции. Длина стрелки условно показывает направление

смещения равновесия. На последнем графике схематически показано, что введение в систему катализатора лишь ускоряет приближение системы к равновесию, но не изменяет его положения (оно определяется термодинамикой). Во всех случаях в начальный момент времени скорость прямой реакции максимальна, а скорость обратной реакции (при отсутствии молекул продуктов) равна нулю. После наступления равновесия скорость прямой реакции становится равной скорости обратной реакции независимо от соотношения констант  $k_1$  и  $k_2$ .

Рассмотрим более детально кинетику приближения к равновесию. Начнем с простейшего случая  $A \rightleftharpoons B$ . Дифференциальное уравнение для скорости реакции имеет вид

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B] = -k_1[A] + k_2([A]_0 - [A]) = -k_1[A]_0 - (k_1 + k_2)[A],$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости прямой и обратной реакции. После интегрирования с учетом начальных условий ( $[A] = [A]_0$  при  $t = 0$ ) получаем решение в виде  $[A] = [A]_0 / (k_1 + k_2) [k_2 + k_1 e^{-(k_1 + k_2)t}]$ . Более удобно использовать уравнение  $[A] - [A]_\infty = ([A]_0 - [A]_\infty) e^{-(k_1 + k_2)t}$ , которое получается из первого с учетом равенства скоростей прямой и обратной реакции после наступления равновесия:  $k_1[A]_\infty = k_2[B]_\infty = k_2([A]_0 - [A]_\infty)$ . После логарифмирования получаем:  $\ln([A] - [A]_\infty) = \text{const} - (k_1 + k_2)t$ . График зависимости от времени разности ( $[A] - [A]_\infty$ ) дает сумму констант, а из соотношения  $K_{\text{равн}} = k_1/k_2 = [B]_\infty/[A]_\infty$  получают их отношение, что дает возможность определить обе константы скорости. Время полупревращения для обратимой реакции равно  $\ln 2 / (k_1 + k_2)$ . Оно определяется, когда концентрация исходного реагента уменьшается до середины интервала от  $[A]_0$  до  $[A]_\infty$ , а именно:  $[A]_{1/2} = ([A]_0 + [A]_\infty)/2$  (следует обратить внимание на знак плюс в числителе!). Величина  $\tau = 1/(k_1 + k_2)$  называется характеристическим временем реакции или временем релаксации. За время  $\tau$  система приближается к положению равновесия в  $e$  раз, а реакция проходит за это время примерно на  $2/3$  (точнее, на  $1 - 1/e$ ).

Если не знать, что реакция обратима, и попытаться спрямить (в координатах  $\ln[A], t$ ) экспериментальные данные для исходного вещества в предположении о первом порядке реакции, то очевидно, что график начнет отклоняться от прямой вверх. (Теоретически это может означать также необратимую реакцию первого порядка со смещенным нулем или же необратимую реакцию, порядок которой больше 1.)

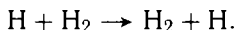
Рассмотрим несколько примеров обратимых реакций.

**Пример 1.** Диссоциация воды. Очень важно, что скорость приближения к равновесию определяется скоростью как прямой, так и обратной реакции. И если они сильно отличаются, то скорость приближе-

ния к равновесию определяется самой быстрой реакцией. Например, в чистой воде имеет место равновесие  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ . При перегонке воды в ее парах ионов нет. Их разделение требует огромной энергии для преодоления кулоновского притяжения, которое намного выше энергии так называемого гомолитического расщепления связи на два радикала с неспаренными электронами:  $\text{H}-\text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$ , которое начинает идти в заметной степени лишь при температурах порядка  $2000^\circ\text{C}$ . В жидкой же воде гетеролитическому расщеплению связей на ионы способствует большой выигрыш энергии при гидратации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Тем не менее, при комнатной температуре концентрация этих ионов в чистой воде очень мала — примерно  $10^{-7}$  моль/л.

Однако как только пар сконденсировался, в первых же каплях жидкой воды немедленно устанавливается указанное равновесие. Происходит это потому, что хотя прямая реакция диссоциации воды идет сравнительно медленно, обратная реакция исключительно быстрая; константу скорости для нее,  $2 \cdot 10^{11}$  л/(моль · с), измерил в середине 1950-х гг. уже упоминавшийся лауреат Нобелевской премии Манфред Эйген. Поэтому как только в конденсате появляются небольшие концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , исключительно быстрая реакция между ними приводит к тому, что очень быстро устанавливается и равновесие.

**Пример 2.** В первой части обсуждалась константа равновесия для реакции  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$ . Эту константу для высокой температуры получил Фаркаш методом интерполяции литературных данных. Константа равновесия потребовалась ему для первого экспериментального измерения в 1930 г. константы скорости термической реакции



Практически одновременно с этой работой Ф. Лондон впервые построил поверхность потенциальной энергии, на которой протекает эта реакция, а Г. Пельцер и Е. Вигнер рассчитали для нее константу скорости методом, который впоследствии стал называться методом переходного состояния. Представляло поэтому большой интерес сравнить результат расчета с экспериментами.

Как можно было изучить кинетику реакции, в которой исходные вещества и продукты идентичны?

Фаркаш использовал тот факт, что водород имеет два изомера, отличающиеся ядерными спинами (спин протона равен  $1/2$ ). Это ортоводород с параллельными ядерными спинами  $o\text{-H}_2(\uparrow\uparrow)$  и параводород с антипараллельными ядерными спинами  $p\text{-H}_2(\uparrow\downarrow)$ . Для пара-изомера вращательные квантовые числа  $J$  в выражении для энергии  $E(J) = BJ(J+1)$  принимают только четные значения, а для ортоводорода — нечетные.

Поэтому орто- и параводород имеют разную теплоемкость. Соотношение орто- и пара-изомеров задается формулой

$$\frac{g_{\text{орто}}}{g_{\text{пара}}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) = 3 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right),$$

где  $g$  — вырожденность (она равна 3 для ортоводорода и 1 для параводорода),  $\Delta E$  — разность энергетических уровней двух изомеров. При высоких температурах экспоненциальный член равен 1 и отношение орто- к пара-изомеру равно 3 (на практике это достигается уже при комнатной температуре из-за очень малых значений  $\Delta E$ . При  $T \rightarrow 0$  экспоненциальный член обращается в ноль, и в равновесной смеси остается только пара-изомер.

Итак, при комнатной температуре и выше равновесная смесь содержит 75% трижды вырожденного орто-изомера, а в жидком водороде при очень низкой температуре (20 К), когда  $J = 0$ , термодинамически равновесная смесь содержит почти чистый (99,82%) пара-изомер.

В газовой фазе в отсутствие катализаторов орто-пара-конверсия водорода идет очень медленно (при атмосферном давлении со скоростью 1–2% в неделю), поскольку для нее действует спиновый запрет. Фаркаш быстро испарял жидкий водород, получал газообразный пара-изомер и изучал реакцию конверсии при высоких температурах:  $\text{H} + \text{p-H}_2 \rightarrow \text{o-H}_2 + \text{H}$ . Эта реакция катализируется атомами водорода, поэтому и потребовалась высокая температура, когда равновесная концентрация атомарного водорода уже не слишком мала, практически постоянна и не зависит от соотношения концентраций  $\text{o-H}_2$  и  $\text{p-H}_2$ . Благодаря тому, что орто- и пара-изомеры имеют разную теплоемкость, Фаркашу удалось измерить скорость конверсии, измеряя изменение со временем теплопроводности исследуемого газа. Время полупревращения при 650°C изменялось от 10,8 мин при давлении водорода 50 мм рт. ст. до 3,7 мин при давлении 400 мм рт. ст.

Скорость указанной реакции  $d[\text{p-H}_2]/dt = -k_1[\text{H}][\text{p-H}_2] + k_2[\text{H}][\text{o-H}_2]$ . Величина  $[\text{H}]$  постоянна, определяется константой равновесия  $K = [\text{H}]^2/[\text{H}_2]$ , и при очень малой степени диссоциации  $[\text{H}] = \sqrt{K[\text{H}_2]}$ . В результате дифференциальное уравнение для скорости процесса принимает вид, характерный для рассмотренной простейшей обратимой реакции  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ , а именно,  $d[\text{p-H}_2]/dt = -k_{1\text{эфф}}[\text{p-H}_2] + k_{2\text{эфф}}[\text{o-H}_2]$ . Как мы помним, для нее  $t_{1/2} = \ln 2 / (k_{1\text{эфф}} + k_{2\text{эфф}})$ . Заменяя эффективные константы величинами  $k_1[\text{H}]$  и  $k_2[\text{H}]$  и подставляя  $[\text{H}] = \sqrt{K[\text{H}_2]}$ , получаем выражение

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\sqrt{K(k_1 + k_2)}} \frac{1}{\sqrt{[\text{H}_2]}}.$$

Таким образом, получается линейная зависимость обратного корня из концентрации (давления) водорода от времени полупревращения. Из

наклона прямой при известном значении константы равновесия  $K$  Фаркаш получил сумму констант прямой и обратной реакции. А их отношение известно из термодинамики и равно 3. Так Фаркаш впервые определил константы скорости этих реакций. Они оказались близки к диффузионным, что указывает на низкую энергию активации этих реакций.

Если в обратимой реакции есть бимолекулярная стадия, кинетическое уравнение в интегральном виде резко усложняется. Действительно, рассмотрим простейший случай обратимой реакции с бимолекулярной стадией  $2A \rightleftharpoons B$ , когда  $[B]_0 = 0$ . Концентрации реагентов удобно выразить через одну переменную:  $[A] = [A]_0 - 2x$ ,  $[B] = x$ . Тогда

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} &= -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - 2x)^2 - k_2x = \\ &= 4k_1 \left\{ x^2 - \frac{x([A]_0 + k_2)}{4k_1} + \frac{[A]_0^2}{4} \right\} = 4k_1(x - P)(x - Q), \end{aligned}$$

где  $P$  и  $Q$  — корни квадратного трехчлена, стоящего в фигурных скобках. После интегрирования с начальными условиями  $x = 0$  при  $t = 0$  получаем очень громоздкое выражение. Однако в показателе экспоненты (которая в этом выражении встречается дважды) стоит  $-(4k_1[A]_\infty + k_2)$ , и расчет времени, за которое концентрация приближается к равновесной в  $e$  раз, т. е. время релаксации, задается простой формулой

$$\tau = \frac{1}{4k_1[A]_\infty + k_2}.$$

Если из эксперимента определить время релаксации, а из независимого опыта — константу равновесия  $K = [B]_\infty/[A]_\infty^2 = k_1/k_2$ , то можно найти обе константы. Если же представить формулу для времени релаксации в виде  $1/\tau = 4k_1[A]_\infty + k_2$  и провести несколько релаксационных экспериментов, то из прямолинейной зависимости  $1/\tau$  от  $[A]_\infty$  можно сразу получить обе константы скорости. Отметим, что они относятся к моно- и к бимолекулярной реакции, имеют разную размерность, потому складывать их нельзя.

В случае более сложных схем дифференциальные уравнения часто допускают только численные решения, которые далеко не так наглядны, как аналитические. В то же время имеются способы упростить задачу. Один из них заключается в следующем.

Пусть для обратимой реакции  $A + B \rightleftharpoons C$  и прямой, и обратный процессы с константами скорости  $k_1$  и  $k_2$  идут так быстро, что невозможно смешать реагенты быстрее, чем устанавливается равновесие. Тогда исходят из равновесной при данных условиях смеси, в которой концентрации всех трех реагентов равны  $[A]_\infty$ ,  $[B]_\infty$  и  $[C]_\infty$ . На эту систему воздействуют очень коротким импульсом, немного изменяющим такие

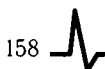
внешние условия, которые приводят к сдвигу равновесия. Это может быть, например, импульс лазерного ИК-излучения, очень быстро нагревающего смесь на несколько градусов. Раньше использовали разряд мощного конденсатора или импульсную лампу. В соответствии с принципом Ле Шателье, система релаксирует к новому положению равновесия, которое соответствует более высокой температуре; новые равновесные концентрации обозначим  $[A]_{\text{eq}}$ ,  $[B]_{\text{eq}}$  и  $[C]_{\text{eq}}$ . И если с помощью очень быстрых методов следить за такой релаксацией, можно изучить кинетику реакций уже не в милли-, а в микросекундной области. Этот метод получил название релаксационного метода (в данном случае — метод температурного скачка).

Равновесие может сдвигаться как вправо, так и влево, в зависимости от знака теплового эффекта реакции. Так, если оно сдвигается вправо, текущие концентрации реагентов будут равны  $[A]_{\text{eq}} + x$ ,  $[B]_{\text{eq}} + x$  и  $[C]_{\text{eq}} - x$ . Если новое положение равновесия мало отличается от старого (отклонения невелики), величина  $x \ll [A]_{\infty}$ ,  $[B]_{\infty}$  и  $[C]_{\infty}$ . При этом уравнение с квадратичным членом переходят в линейное:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} &= -k_1[A][B] + k_{-1}[C] = \\ &= -k_1([A]_{\text{eq}} + x)([B]_{\text{eq}} + x) + k_2([C]_{\text{eq}} - x) \approx \\ &\approx -x(k_1[A]_{\text{eq}} + k_1[B]_{\text{eq}} + k_2) + k_2[C]_{\text{eq}} - k_1[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}}, \end{aligned}$$

если пренебречь членом  $k_1x^2$ , который мал по сравнению с остальными. Последнее выражение также значительно упрощается, поскольку члены  $k_2[C]_{\text{eq}} - k_1[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}}$  равны (это скорости прямой и обратной реакции при новом равновесии). Таким образом, получаем простое дифференциальное уравнение для приближения системы к новому положению равновесия:  $dx/dt = -\{k_1([A]_{\text{eq}} + [B]_{\text{eq}}) + k_2\}x$ . Его решение с учетом начальных условий (при  $t = 0$   $x = [A]_{\infty} - [A]_{\text{eq}}$ ) представляет собой спадающую экспоненту:  $x = ([A]_{\infty} - [A]_{\text{eq}})e^{-k_1([A]_{\text{eq}} + [B]_{\text{eq}}) + k_2}t$  с обратным характеристическим временем  $1/\tau = k_1([A]_{\text{eq}} + [B]_{\text{eq}}) + k_2$ . Характеристическое время (время релаксации) определяется экспериментально. Если провести несколько релаксационных экспериментов и построить график зависимости обратного времени релаксации от суммы равновесных концентраций А и В, получится прямая, наклон которой сразу дает константу  $k_1$ , а отсечение на оси ординат — константу  $k_2$ . И если измерять  $\tau$  с точностью 1 мкс, а концентрации — с точностью до  $10^{-5}$  моль/л, то можно определить константу  $k_1$  порядка  $10^{11}$  л/(моль · с).

М. Эйген в своей нобелевской лекции описывает еще один метод изучения быстрых равновесий. Если на установившееся в растворе рав-



новесие воздействовать быстро изменяющимся параметром (например, ультразвуком с переменной частотой), то поглощение ультразвуковой энергии будет зависеть от соотношения частот (времен) ультразвука и реакции. Энергия ультразвука будет особенно сильно поглощаться в случае резонанса, когда его частота будет приближаться к частоте химического процесса. Таким образом был, например, изучен процесс диссоциации гидратированных молекул аммиака в растворе на катион аммония и гидроксид-анионы:  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ .

**Пример 3.** Ферментативные реакции обычно протекают по общей схеме  $\text{E} + \text{S} \rightleftharpoons \text{ES} \rightarrow \text{E} + \text{P}$ , где  $\text{E}$  — фермент,  $\text{S}$  — субстрат (вещество, превращение которого катализирует данный фермент),  $\text{ES}$  — фермент-субстратный комплекс,  $\text{P}$  — продукт реакции. Кинетика ферментативных реакций изучалась давно, в том числе в начале XX века немецким биохимиком Леонором Михаэлисом и американским химиком Мод Ментен. Однако равновесие  $\text{E} + \text{S} \rightleftharpoons \text{ES}$  устанавливается очень быстро, и определить константы скорости для него удалось только с появлением быстрых релаксационных методов.

Такое исследование было проведено, например, с использованием фермента альфа-химотрипсина (он расщепляет белки в процессе пищеварения). Чтобы исключить быстрое превращение фермент-субстратного комплекса в продукт, в качестве субстрата был использован краситель  $\text{S}$ -акрифлавин, который образует с ферментом комплекс, но не изменяется под его воздействием.

При использовании метода температурного скачка было получено уравнение  $1/\tau = 270 + 2,4 \cdot 10^7 ([\text{E}]_{\text{eq}} + [\text{S}]_{\text{eq}})$ . Следовательно, константа скорости  $k_1$  прямой реакции образования фермент-субстратного комплекса химотрипсина с акрифлавином равна  $2,4 \cdot 10^7$  л/(моль · с), а константа скорости  $k_2$  обратной реакции распада комплекса на исходные компоненты равна  $270 \text{ с}^{-1}$ . Таким образом, время жизни этого комплекса, даже в отсутствие его превращения в продукт реакции, изменяется тысячными долями секунды.

**Пример 4.** В растворах 2-метил-2-нитропропана  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NO}$  имеет место равновесие между димерной ( $\text{D}$ ) и мономерной формой ( $\text{M}$ ) вещества:  $\text{D} \rightleftharpoons 2\text{M}$ . Легко показать, что зависимость от времени оптического поглощения в максимуме полосы димера  $A$  (вернее,  $A - A_\infty$ , где  $A_\infty$  — поглощение димера после достижения равновесия) следует кинетике 1-го порядка, так что момент начала регистрации не имеет значения. Действительно, скорость приближения к равновесию для обратимой реакции описывается уравнением

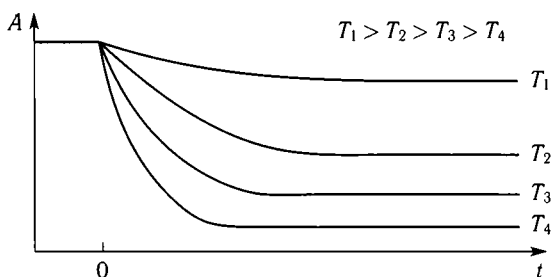
$$\frac{d[\text{D}]}{dt} = -k_1[\text{D}] + k_{-1}[\text{M}]^2.$$

В случае достаточно разбавленных растворов равновесие сильно сдвинуто в сторону мономера (на 99% и более). В таком случае концентрацию мономера можно считать постоянной, следовательно, и скорость обратной реакции тоже будет постоянной:  $k_{-1}[M]^2 \approx k_{-1}[M]_0^2 = \text{const}$ , где  $[M]_0$  — «суммарная» концентрация мономера, без учета его димеризации. Таким образом, кинетическое уравнение сильно упрощается:  $d[D]/dt = -k_1[D] + k_{-1}[M]_0^2$ . При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, поэтому  $k_{-1}[M]_0^2 = k_1[D]_\infty$ , где  $[D]_\infty$  — равновесная концентрация димера в разбавленном растворе при данной температуре. Интегрирование уравнения  $d[D]/dt = -k_1[D] + k_{-1}[D]_\infty$  с учетом начальных условий (при  $t = 0$   $[D] = [D]_0$ ) дает

$$\ln([D] - [D]_\infty) = -k_1 t + \ln([D]_0 - [D]_\infty).$$

Если вместо концентраций подставить пропорциональные им величины оптического поглощения  $A$ , то после сокращения на длину оптического пути  $l$  получим  $\ln(A - A_\infty) = -k_1 t + \ln(A_0 - A_\infty)$ . Таким образом, из прямолинейной зависимости от времени величины  $\ln(A - A_\infty)$  можно получить константу скорости диссоциации димера. А если известна константа равновесия при этой температуре, то легко рассчитать и константу скорости обратной реакции.

Проведя подобный эксперимент при нескольких температурах, можно определить также энергию активации прямой реакции  $E_1$ . А если известна энтальпия процесса  $\Delta H$ , рассчитывается энергия активации обратной реакции димеризации:  $E_2 = E_1 - \Delta H$ .



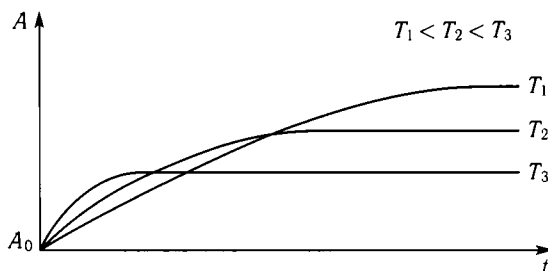
**Рис. 29.** Метод концентрационного скачка для изучения кинетики равновесия мономер–димер

На практике сдвиг равновесия можно осуществить двумя способами. Если быстро разбавить более концентрированный раствор, в котором установилось равновесие, оно начнет сдвигаться в сторону диссоциации димера, пока не будет достигнуто новое равновесие, соответствующее новой, меньшей, концентрации  $[D]$  при заданной температу-

ре. В этом заключается метод концентрационного скачка. На рис. 29 показаны результаты релаксационных кинетических кривых при трех температурах.

Все кинетические кривые описываются уравнением первого порядка, т. е. представляют собой экспоненты. В данном случае реакция идет со скоростью, удобной для измерения классическими методами: она заканчивается за несколько часов при  $+10^{\circ}\text{C}$  и за несколько минут при температуре  $40^{\circ}\text{C}$ .

**Пример 5.** В рассмотренном выше методе концентрационного скачка система приближалась к равновесию со стороны концентраций димера, больше равновесных. Можно провести опыт и так, что система будет приближаться к равновесию со стороны меньших (по сравнению с равновесными) концентраций. Отклонения от равновесия в эту сторону можно достичь нагревом раствора, при котором концентрация димера падает почти до нуля (выше  $70^{\circ}\text{C}$ ). Если затем быстро понизить температуру, система начнет релаксировать к новому положению равновесия, при котором концентрация димера увеличивается со временем — равновесие смещается влево. Это — классический метод температурного скачка, отличающийся тем, что температура системы не повышается, а понижается. Примеры кинетических кривых, полученных этим методом, приведены на рис. 30.



**Рис. 30.** Метод температурного скачка для изучения кинетики равновесия мономер–димер

Следует обратить внимание на то, что при более высоких температурах система быстрее достигает нового равновесия, но равновесная концентрация димера с повышением температуры становится меньшей. В результате кривые пересекаются. Первый порядок реакции позволяет определить  $k_1$  независимо от того, с какого значения  $A_0$  началась регистрация кинетики, т. е. исходный раствор можно нагревать не так сильно. Конечно, чем больше разность значений  $A_t - A_0$ , тем больше точность измерения.

**Пример 6.** В ряде книг и учебников описывается следующий эксперимент по химической кинетике, который должен иллюстрировать принцип Ле Шателье. Большой прозрачный газовый шприц наполняют равновесной смесью ди- и тетраоксида азота  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ . Известно, что димер бесцветен, а мономер желто-бурый, поэтому смесь окрашена. Если резко вдвинуть поршень, уменьшив объем смеси примерно вдвое, интенсивность окраски сначала скачком увеличится, а затем смесь начнет медленно светлеть, хотя и остается более темной, чем до сжатия.

Это опыт многие авторы объясняют так. Сразу же после сжатия концентрация всех газов, в том числе и диоксида, из-за уменьшения объема смеси скачком возрастает, поэтому смесь резко темнеет. Затем смесь медленно (как показывает эксперимент, иногда в течение нескольких минут) релаксирует к новому положению равновесия, которое соответствует новому, более высокому, давлению в системе. В соответствии с принципом Ле Шателье, равновесие должно смещаться в сторону тетраоксида. При этом утверждается, что это — «эксперимент, демонстрирующий кинетику релаксации к новому положению равновесия при изменении давления в системе».

Однако количественное рассмотрение кинетики приближения к равновесию в данном случае полностью опровергает сказанное. Оказывается, обе стадии этой реакции идут очень быстро, так что время релаксации исключительно мало. Так, константа скорости первого порядка для прямой реакции, измеренная методом поглощения ультразвука,  $k_1 = 1,7 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$ , и время полупревращения этого соединения при указанной температуре меньше 10 мкс! Более того, обратная реакция димеризации  $\text{NO}_2$  идет еще быстрее. Как указывалось, время релаксации для системы  $\text{A} \rightleftharpoons 2\text{B}$  задается уравнением  $\tau = 1/(k_1 + 4k_2[\text{B}])$ . При  $20^\circ\text{C}$  константа равновесия  $K_p = P_{\text{NO}_2}^2/P_{\text{N}_2\text{O}_4}$  равна 0,10 атм. Отсюда легко подсчитать, что если давление газовой смеси равно 1 атм, то  $P_{\text{NO}_2} \approx 0,3 \text{ атм}$ , и тогда константа  $k_2 = k_1/K_p \approx 10^6 \text{ атм} \cdot \text{с}^{-1}$ . Таким образом, получаем  $\tau = 1/(k_1 + 4k_2P_{\text{NO}_2}) \approx 10^{-6} \text{ с}$ , т. е. время релаксации получается порядка 1 микросекунды! Следовательно, равновесие устанавливается настолько быстро, что успевает подстраиваться под любую скорость движения поршня.

Как же объяснить результат эксперимента? Первоначальное увеличение интенсивности окраски отчасти объясняется уменьшением объема. Но главное в другом. При быстром адиабатическом сжатии (оно происходит без теплообмена с окружением) газы нагреваются. Это хорошо известно каждому, кто накачивал велосипедную камеру ручным насосом. В данном случае нагревание смеси сильно смещает равновесие в сторону диссоциации  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Связь N—N очень слабая (менее 60 кДж/моль, тогда как для разрыва связи N—O в  $\text{NO}_2$  требуется

более 300 кДж/моль). Поэтому при движении поршня в шприце не только уменьшается объем газовой смеси, но и повышается ее температура. В результате концентрация  $\text{NO}_2$  увеличивается и смесь темнеет. Затем в течение нескольких минут шприц и газовая смесь остывают до комнатной температуры и равновесие вновь сдвигается в сторону димера — смесь светлеет.

Расчет положения равновесия сразу после сжатия — непростая задача. Если из четырех переменных  $P$ ,  $V$ ,  $n$  и  $T$  ( $n$  — число молей) известны любые три, легко рассчитать четвертую, используя уравнение Клапейрона–Менделеева (в предположении, что газы идеальные). Однако в данном случае при движении поршня изменяются не только давление, объем и температура, но и число молекул (т. е. величина  $n$  — переменная). Поэтому расчеты значительно усложняются. Сначала проведем сравнительно простой расчет состава исходной газовой смеси при комнатной температуре и этой же смеси — после уменьшения объема в два раза с последующей релаксацией к той же температуре, т. е. после остывания. Рассчитаем также повышение температуры при адиабатическом сжатии индивидуального идеального газа. Наконец, приведем результат более сложного расчета адиабатического сжатия смеси оксидов азота.

Для последующих расчетов необходимо знать температурную зависимость константы равновесия  $K_p$  для обратимой реакции диссоциации. В литературе имеется несколько эмпирических зависимостей этой константы в виде полиномов. Однако достаточно точные результаты можно получить, используя уравнение  $K_p = \exp[-\Delta G^\circ/(RT)]$ . Для расчета изменения стандартной энергии Гиббса при температуре 25°C (298 K) используем литературные данные: для  $\text{NO}_2$ :  $\Delta_f H^\circ = 33,18$  кДж/моль,  $S^\circ = 240,0$  Дж/(моль · К); для тетраоксида азота  $\Delta_f H^\circ = 9,16$  кДж/моль,  $S^\circ = 304,2$  Дж/(моль · К). Для реакции диссоциации получаем стандартные изменения энтальпии  $\Delta H_{\text{реак}}^\circ = 57,2$  кДж/моль и энтропии  $\Delta S_{\text{реак}}^\circ = 175,7$  Дж/(моль · К). Поскольку  $\Delta G_{\text{реак}}^\circ = \Delta H_{\text{реак}}^\circ - T\Delta S_{\text{реак}}^\circ$ , получаем для температурной зависимости константы скорости выражение  $K_p = \exp(21,13 - 6880/T)$ . Это уравнение хорошо согласуется с литературными данными. Так при 20°C (293 K) расчет дает  $K_p = 0,095$  атм (литературные данные 0,1 атм); при 44°C (317 K) расчет дает  $K_p = 0,564$  атм (литературные данные 0,559 атм).

Теперь нетрудно рассчитать исходный состав газовой смеси. Пусть начальное давление  $P_0 = 1$  атм, объем  $V_0 = 1$  л, температура  $T_0 = 25^\circ\text{C}$ . Для этой температуры получаем  $K_p = 0,141$  атм. Как видим, даже небольшой нагрев на 5°C приводит к заметному увеличению константы равновесия. Решая совместно уравнения

$$K_p = P^2(\text{NO}_2)/P(\text{N}_2\text{O}_4) \quad \text{и} \quad P_0 = P(\text{NO}_2) + P(\text{N}_2\text{O}_4),$$

получаем:

$$P(\text{NO}_2) = \frac{\sqrt{K_p^2 + 4K_p P_T} - K_p}{2} = 0,312 \text{ атм},$$

$$P(\text{N}_2\text{O}_4) = 1,000 - 0,312 = 0,688 \text{ атм}.$$

Насколько сильно может нагреться газ, если его объем быстро (адиабатически) уменьшить в два раза? Мы предполагаем, что диоксид и тетраоксид азота при невысоких давлениях ведут себя как идеальные газы. Это подтверждается близостью констант Ван дер Ваальса для  $\text{NO}_2$  и таких газов как  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$ :  $a \approx 5 \text{ л}^2 \cdot \text{атм}$ ,  $b \approx 0,05 \text{ л/моль}$ ; расчеты с такими константами для этих газов отличаются от расчетов для идеального газа менее, чем на 1%, если  $P \approx 1 \text{ атм}$ .

Для идеального газа уравнение адиабаты имеет вид  $PV^\gamma = \text{const}$ , где отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме  $\gamma = C_p/C_v = 1,66$  для одноатомных газов, 1,40 для двухатомных газов и 1,30 для трехатомных газов. Для расчета температуры сразу после сжатия указанное уравнение можно преобразовать к виду  $T_f/T_0 = (V_0/V_f)^{\gamma-1}$ , где подстрочные индексы указывают на начальное и конечное состояние.

Если объем идеального двухтомного газа (а кислород и азот при не-большом давлении можно считать таковыми) адиабатически уменьшить вдвое, то для изменения температуры получим:  $T_f/T_0 = 2^{0.30} = 1,23$ . И если  $T_0 = 298 \text{ К}$ , то  $T_f = 298 \cdot 1,23 = 367 \text{ К} = 94^\circ\text{C}$ ! (Велосипедный насос не нагревается так сильно, потому что теплоемкость его корпуса значительно выше теплоемкости воздуха внутри насоса.) Для многоатомных газов повышение температуры будет не таким сильным. Однако очевидно, что любое повышение температуры неизбежно вызовет сдвиг равновесия в сторону образования  $\text{NO}_2$ . Однако сдвиг будет не очень сильным, потому что энергия движущегося поршня будет идти в основном не на нагрев оксидов азота, а на разрыв связи  $\text{N}-\text{N}$  в тетраоксиде. Действительно, энергия разрыва этой связи равна 57,2 кДж/моль, тогда как теплоемкость  $\text{N}_2\text{O}_4$   $C_p = 77,3 \text{ Дж/моль}$ , а теплоемкость  $\text{NO}_2$   $C_p = 37,2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ . Но нагреваться смесь будет обязательно, потому что частичная диссоциация  $\text{N}_2\text{O}_4$  невозможна без нагрева!

Рассчитаем теперь состав сжатой смеси после ее остывания до исходной температуры. Пусть при начальном объеме  $V_0 = 1 \text{ л}$  конечный объем равен  $0,5V_0$ ,  $T = 298 \text{ К}$ . Пусть при полной диссоциации число молей  $\text{NO}_2$  равно  $n_0$ , тогда  $n_0 = n(\text{NO}_2) + 2n(\text{N}_2\text{O}_4) = \text{const}$ . Перед сжатием  $n(\text{NO}_2) = PV/(RT) = 0,0128 \text{ моль}$ ,  $n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,0282 \text{ моль}$ ;  $n_0 = 0,0128 + 0,0564 = 0,0692 \text{ моль}$ . Давление газовой смеси

$$P_T = P(\text{NO}_2) + P(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{[n(\text{NO}_2) + n(\text{N}_2\text{O}_4)]RT}{V}.$$

Из этих уравнений получаем:

$$P(\text{NO}_2) = \frac{\sqrt{K_p^2 + \frac{8RTK_p n_0}{V}} - K_p}{4};$$

$$P(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{\frac{4RTn_0}{V} - \sqrt{K_p^2 + \frac{8RTK_p n_0}{V}} + K_p}{8}.$$

Таким образом, мы можем рассчитать парциальные давления газов, если известна величина  $n_0$ .

Как показывает расчет, после сжатия до объема 0,5 л и остывания смеси до 298 К парциальное давление диоксида азота будет равно  $P(\text{NO}_2) = 0,456$  атм (до сжатия — 0,312 атм). Поэтому смесь в этом состоянии будет заметно темнее (напомним, что окраску имеет только  $\text{NO}_2$ ). Парциальное же давление  $\text{N}_2\text{O}_4$  после сжатия  $P(\text{N}_2\text{O}_4) = 1,463$  атм (до сжатия — 0,688 атм). Общее давление смеси будет 1,92 атм. Оно не увеличилось вдвое с уменьшением объема в два раза, поскольку равновесие сдвинулось частично в сторону димера  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

А каков будет состав смеси сразу после сжатия, когда газы не успели остыть? Как было сказано, в этом случае при расчетах необходимо учитывать химическую реакцию в процессе сжатия, т. е. непрерывное изменение соотношения ди- и тетраоксида азота и, соответственно непрерывное изменение числа молей газовой смеси. Такая задача требует численного решения дифференциального уравнения. Получается оно из таких соображений. При бесконечно малом передвижении поршня произведенная им работа ( $P_T dV$ ) идет в основном на диссоциацию бесконечно малого количества  $dn$   $\text{N}_2\text{O}_4$  (первый член в уравнении, приведенном ниже), а частично — на нагрев обоих компонентов в газовой смеси (второй и третий члены в уравнении):

$$P_T dV = \Delta H_r^\circ dn(\text{N}_2\text{O}_4) + C_p(\text{N}_2\text{O}_4)n(\text{N}_2\text{O}_4) dT + C_p(\text{NO}_2)n(\text{NO}_2) dT.$$

В любой момент времени давление смеси  $P_T = (n_1 + n_2)(RT/V)$ , поэтому уравнение для работы поршня можно переписать в виде, удобном для численного интегрирования:

$$(n_1 + n_2) \frac{RT}{V} \frac{dV}{dT} = H \frac{dn_2}{dT} + (C_1 n_1 + C_2 n_2),$$

где  $n_1 = n(\text{NO}_2)$ ,  $n_2 = n(\text{N}_2\text{O}_4)$ ,  $H = \Delta H_{\text{реакц}}^\circ$ ,  $C_1 = C_p(\text{NO}_2)$ ,  $C_2 = C_p(\text{N}_2\text{O}_4)$ .

Число молей обоих оксидов задается уравнением для идеальных газов  $n_1 = P(\text{NO}_2)V/(RT)$  и  $n_2 = P(\text{N}_2\text{O}_4)V/(RT)$ , а объем связан с этими величинами соотношением  $V = n_1^2 RT / (n_2 K_p)$ .

Все эти переменные по мере движения поршня должны «подстраиваться» друг под друга, и для нахождения конечного состояния системы следует решить совместно четыре уравнения:

$$(n_1 + n_2) \frac{RT}{V} \frac{dV}{dT} = H \frac{dn_2}{dT} + (C_1 n_1 + C_2 n_2),$$

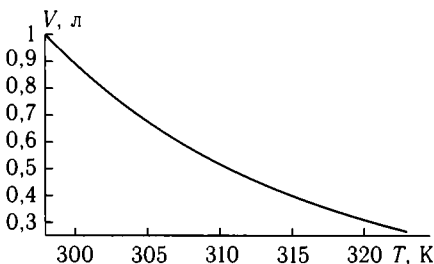
$$n_1 + 2n_2 = n_0,$$

$$V = \frac{n_1^2 RT}{n_2 K_p},$$

$$K_p = \exp(21,13 - 6880/T).$$

Решение для разных степеней сжатия приведено на рис. 31. Как видно из графика, при уменьшении объема в два раза температура повышается менее чем на 13 градусов — до 310,7 К (при этой температуре  $K_p = 0,363$  атм). Поэтому при расчетах можно было пренебречь слабой температурной зависимостью величин  $H$ ,  $C_1$  и  $C_2$ . Поэтому при переменных  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $T$  и  $V$  величины  $n_0$ ,  $H$ ,  $C_1$  и  $C_2$  постоянны. Расчет состава смеси сразу после сжатия дает  $P(\text{NO}_2) = 0,719$  атм и  $P(\text{N}_2\text{O}_4) = 1,403$  атм. Так что потемнение смеси действительно происходит сильное: оптическое поглощение увеличивается в  $0,719/0,312 = 2,3$  раза. Следовательно, равновесие сильно сдвинуто в сторону  $\text{NO}_2$ .

Время релаксации системы к исходной температуре зависит от размера газового шприца, от теплопроводности материала стенок и их толщины, конвекционных потоков воздуха в помещении и т.п. Следует отметить, что частичная димеризация  $\text{NO}_2$  при охлаждении происходит с выделением теплоты, что замедляет процесс охлаждения (то же происходит в случае замерзания воды при ее охлаждении в замкнутом пространстве). В промышленности система из оксидов азота используется как эффективный диссоциирующий теплоноситель, охлаждающий ядерные реакторы.



**Рис. 31.** Рассчитанное изменение объема газовой смеси и ее температуры при адиабатическом сжатии

## § 17. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. СТАЦИОНАРНОЕ, КВАЗИСТАЦИОНАРНОЕ И РАВНОВЕСНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ

Как отмечалось выше, сложные реакции идут путем последовательного чередования элементарных стадий. Рассмотрим закономерности последовательных реакций на простой схеме  $A \rightarrow B \rightarrow C$

с константами скорости  $k_1$  и  $k_2$ . Дифференциальное уравнение для вещества А и его решение уже было рассмотрено при анализе необратимых реакций первого порядка. Концентрация этого вещества падает по экспоненте  $[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$ .

Уравнение для вещества В в дифференциальной форме записывается в виде  $d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B]$  или  $d[B]/dt + k_2[B] = k_1[A]_0 \exp(-k_1 t)$ . Существует много способов решения этого уравнения (их, пожалуй, не меньше, чем известных из фольклора способов измерения высоты небоскреба с помощью барометра). Канонический способ — отбрасывание правой части и получение решения в виде экспоненты, в которой предэкспоненциальный член зависит от времени (его вычисляют отдельно). Другие способы — умножение всех членов уравнения на интегрирующий множитель  $\exp(k_2 t)$ , что дает слева полный дифференциал; метод свертки (две стадии процесса рассматриваются порознь); метод преобразования Лапласа, преобразующий дифференциальные уравнения в алгебраические; наконец, обращение к справочникам по дифференциальным уравнениям, к учебникам по кинетике или к знающим людям; все эти методы дают один и тот же результат: если в начальный момент вещество В отсутствует,

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}).$$

Если начальная концентрация вещества В не равна нулю, к указанному выражению следует добавить член  $[B]_0 e^{-k_2 t}$ . Решение уравнения для вещества С легко получить из уравнения материального баланса: если вначале присутствует только вещество А, то в любой момент времени  $[A] + [B] + [C] = [A]_0$ .

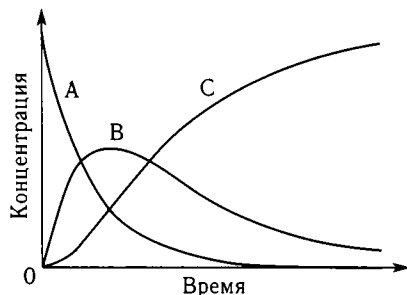
Из системы дифференциальных уравнений видно, что скорость реакции (производная) по веществу А (она отрицательная) по абсолютной величине уменьшается со временем. Скорость реакции по веществу В вначале максимальна и положительна, но по мере расходования А и накопления В эта скорость снижается, достигает нуля (когда  $k_1[A] = k_2[B]$ ), а затем меняет знак. Скорость реакции по конечному веществу С вначале равна нулю (отсутствует В), затем она растет, достигает максимума и далее снижается до нуля, оставаясь положительной.

Кинетическая кривая для А — известная экспонента. Концентрация В вначале растет с замедлением (кривая обращена выпуклостью вверх), достигает максимума (в момент нулевой производной), а затем снижается. Концентрация вещества С вначале растет с ускорением (кривая обращена выпуклостью вниз), затем на ней имеется точка перегиба (вторая производная равна нулю, а вещество В в этот момент времени

достигает максимума), а затем с замедлением достигает максимального значения, равного  $[A]_0$ . Соответствующие графики приведены на рис. 32.

Из условия  $d[B]/dt = 0$  получаем выражение для времени достижения максимума по этому веществу:  $t_{\max} = \ln(k_2/k_1)/(k_2 - k_1)$ , а подставляя  $t_{\max}$  в кинетическое уравнение для вещества В, получаем, что  $[B]_{\max} = [A]_0(k_2/k_1)^{k_2/(k_1 - k_2)}$ .

Нередко две константы скорости в последовательной реакции отличаются довольно сильно (или даже очень сильно). Например, периоды полураспада в последовательной цепочке радиоактивных превращений могут отличаться на много порядков. В таких случаях кинетика последовательных реакций может выглядеть совершенно иначе. Если одна из констант заметно больше другой, тот экспоненциальный член, константа которого больше, вскоре после начала процесса становится пренебрежимо малым по сравнению со вторым членом с меньшей константой. В результате кинетика определяется только «медленной» константой. Пример исчезновения («выгорания») одной из экспонент можно продемонстрировать даже когда эти константы отличаются всего в два раза:



**Рис. 32.** Вид кинетических кривых для простой последовательной реакции в случае близких значений двух констант скорости

Время, ед. . . . .	0	1	2	3	4	5	6
$e^{-t}$ . . . . .	1	0,368	0,135	0,0500	0,0180	0,006700	0,0025
$e^{-2t}$ . . . . .	1	0,135	0,018	0,0025	0,0003	0,000045	$\sim 0$
Вклад $e^{-t}$ , % . . .	50	27	12	4,8	1,6	0,7	$\sim 0$

Как видно, после  $t = 5$  вкладом второй экспоненты можно пренебречь, и из кинетики можно будет определить «медленную» константу. Но в данном случае для этого потребуется очень чувствительный метод, поскольку вещества А при  $t = 5$  останется очень мало. Однако если константы отличаются в пять раз, то уже при  $t = 1$  вклад меньшего члена в их сумму будет меньше 2%, когда исходного вещества останется еще достаточно много.

Рассмотрим два предельных случая. Если  $k_1 \gg k_2$ , то вскоре после начала процесса в уравнении для концентрации вещества В можно пренебречь первой экспонентой по сравнению со второй, а также членом  $k_2$  по сравнению с  $k_1$  в знаменателе. Тогда вскоре после начала процес-

са уравнение для В принимает вид  $[B] = [A]_0 \exp(-k_2 t)$ . Физический смысл очевиден: вещество А очень быстро расходуется, превращаясь в вещество В, которое затем медленно исчезает, и скорость этого процесса определяется второй константой  $k_2$ . Такие случаи наблюдаются редко.

Намного чаще встречаются последовательные реакции, в которых вторая стадия быстрее первой, т. е.  $k_1 < k_2$ . Действительно, многие реакции начинаются со сравнительно медленного превращения исходных веществ в промежуточные, которые обладают очень высокой реакционной способностью. Например, такие долгоживущие радионуклиды как изотопы тория и урана превращаются в дочерние продукты, которые характеризуются намного меньшими временами жизни. При указанном соотношении констант через некоторое время после начала процесса можно пренебречь второй экспонентой. В результате получаем выражение для промежуточного продукта  $[B] = k_1[A]_0/(k_2 - k_1)e^{-k_1 t}$ . То есть и в данном случае кинетика изменения вещества В определяется меньшей константой. В случае  $k_1 \ll k_2$  можно пренебречь также вторым членом в знаменателе и получить еще более простое выражение  $[B] = (k_1/k_2)[A]_0 \exp(-k_1 t)$ .

Вспомним, как было получено это выражение. Вначале было составлено дифференциальное уравнение для изменения скорости реакции по веществу В в зависимости от концентрации веществ А и В (кинетическое уравнение для В). Затем было получено решение этого уравнения, которое было упрощено в предположении о том, что вторая константа намного больше первой. Однако это же выражение можно получить сразу, если воспользоваться так называемым методом квазистационарных концентраций и предположить, что скорость образования вещества В в реакции  $A \rightarrow B$  равна скорости его расходования в реакции  $B \rightarrow C$ . Гидравлической моделью такого процесса может служить бассейн (сосуд, ванна), скорость наполнения которого постоянна, а скорость вытекания или откачки воды пропорциональна его объему. Понятно, что вначале, пока воды мало и скоростью ее откачки можно пренебречь, бассейн будет сравнительно быстро наполняться. Но со временем скорость наполнения станет равна скорости откачки. В высоком сосуде с отверстием на дне такое условие будет выполнено автоматически, если скорость вытекания воды окажется пропорциональной высоте водяного столба.

Почему метод назван квазистационарным? Истинно стационарные состояния наблюдаются очень часто. Например, стационарный уровень воды в озере определяется конкуренцией притока воды (подводные ключи, ручьи и реки, впадающие в озеро) и ее убыли (испарение с поверхности, вытекающие реки). При нагревании какого-либо тела по



мере роста его температуры увеличивается и скорость теплоотвода, пока через некоторое время скорость подвода теплоты к телу не станет равной скорости теплоотвода, и температура перестанет изменяться. А конкретное значение стационарной температуры при нагревании, например, куска металла, будет зависеть от того, как и чем его нагревают — спичкой, спиртовкой или газовой горелкой с поддувом воздуха. Численность популяции данного вида животных, например, зайцев, — тоже величина постоянная (если не происходит существенных экологических изменений): скорость прироста их численности за счет размножения равна скорости убыли за счет естественной смерти, гибели от хищников и т. д. (при этом мы пренебрегаем колебаниями численности по годам, рассмотренное в модели Лотки–Вольтерры в середине 1920-х гг.). Очевидно, что если бы скорости прироста и убыли зайцев не были равны, то они либо вовсе бы исчезли, либо заполнили бы всю Землю. Однако в рассматриваемой схеме исходное вещество **A** расходуется, поэтому неизбежно будет расходоваться и промежуточное вещество **B**. Этот вопрос будет рассмотрен ниже.

Итак, из условия равенства скоростей двух реакций:  $k_1[A] = k_2[B]$  получаем  $[B] = (k_1/k_2)[A] = (k_1/k_2)[A]_0 \exp(-k_1 t)$ . Радиохимики называют такое состояние «вековым равновесием» (хотя с точки зрения кинетики к равновесным относятся только обратимые реакции). Равенство скоростей образования и расходования вещества **B** эквивалентно утверждению, что  $d[B]/dt = 0$ . Использованный метод приравнивания нулю концентраций реакционноспособных (и потому короткоживущих) промежуточных продуктов реакции называется методом стационарных концентраций Боденштейна — по имени немецкого физикохимика Макса Боденштейна, который сформулировал этот принцип в 1913 г.

На самом деле этот метод правильнее называть методом квазистационарных концентраций. Действительно, при  $t = 0$  концентрация промежуточного вещества  $[B] = 0$ , затем эта концентрация увеличивается до какого-то значения и далее постепенно снижается. Далее, из уравнения  $d[B]/dt = 0$  получаем  $[B] = (k_1/k_2)[A]_0 \exp(-k_1 t)$ , в соответствии с которым концентрация **B** стартует не с нуля, а со значения  $(k_1/k_2)[A]_0$  (оно во столько же раз меньше начальной концентрации **A**, во сколько раз константа  $k_2$  больше константы  $k_1$ ). И далее вещество **B** вовсе не остается постоянным, а исчезает по экспоненциальному закону. Тем не менее, если  $k_2 \ll k_1$ , кинетическая кривая для вещества **B** оказывается настолько «прижата» к оси времени, что производную  $d[B]/dt$  фактически можно считать равной нулю. И если исходное вещество **A** изменяется очень медленно (например, месяцами или годами), то за время эксперимента (несколько часов) можно считать, что концентрация этого вещества постоянна, как постоянна и концентрация вещества **B**.

(только она значительно меньше). Чтобы концентрация вещества В стала стационарной в строгом смысле этого слова, необходимо постоянно вводить в реактор вещество А с той же скоростью, с какой это вещество расходуется.

Реально различия между двумя константами могут быть очень велики. Предположим, что энергия активации первой реакции 250 кДж/моль, а второй — 50 кДж/моль. Тогда при равенстве предэкспоненциальных факторов обеих констант в уравнении Аррениуса отношение их констант  $k_2/k_1 = \exp(250000 - 50000)/(RT)$ , что при температуре 1000 К даст для этого отношения  $k_2/k_1 = 3 \cdot 10^{10}$ , причем с понижением температуры отношение констант быстро увеличивается.

Несложно подсчитать, что при отношении  $k_2/k_1 = 21$  точное решение для вещества В будет отличаться от квазистационарного (при достаточно больших временах) всего на 5%; за это время реакция пройдет примерно на 14%. С увеличением отношения  $k_2/k_1$  различие между точным и квазистационарным решением будет уменьшаться и устанавливаться ближе к началу реакции. Приведем несколько конкретных примеров последовательных реакций.

**Пример 1.** Квазистационарные концентрации (вернее, количества) вещества очень часто имеют место в цепочках радиоактивных превращений. Рассмотрим два последовательных превращения радионуклидов А и В в неактивное вещество С:  $A \rightarrow B \rightarrow C$  с константами скорости  $k_1$  и  $k_2$ . В случае  $k_1 < k_2$  при достаточно больших временах наступает «радиоактивное равновесие», при котором число ядер А и В задается формулами  $N_A = N_0 \exp(-k_1 t)$ ,  $N_B = [k_1 N_0 / (k_2 - k_1)] \exp(-k_1 t)$ . Отсюда следует, что отношение числа ядер после установления квазистационарного состояния:  $N_1/N_2 = (k_2 - k_1)/k_1$  не меняется со временем. В при  $k_2 \gg k_1$  (второе вещество распадается намного быстрее первого) наступает «вековое равновесие», при котором отношение числа ядер А и В пропорционально периодам их полураспада:  $N_1/N_2 = k_2/k_1 = t_{1/2}(A)/t_{1/2}(B)$ . Такое соотношение остается в силе также в случае длинной цепочки радиоактивных превращений при условии, что период полураспада исходного вещества (материнского нуклида) намного больше периода полураспада всех последующих членов радиоактивного ряда (что обычно и наблюдается). При этом количества всех ядер будут пропорциональны их периодам полураспада.

Так, при распаде урана-238 ( $t_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$  лет) одним из промежуточных продуктов является радий-226 ( $t_{1/2} = 1600$  лет). Поэтому отношение числа ядер  $N(\text{Ra})/N(\text{U}) = 3,56 \cdot 10^{-7}$ , а отношение масс радия и урана  $m(\text{Ra})/m(\text{U}) = 3,38 \cdot 10^{-7}$ . Это значит, что на одну тонну чистого урана в смоляной урановой руде  $\text{U}_3\text{O}_8$ , с которой работала Мария

(только она значительно меньше). Чтобы концентрация вещества В стала стационарной в строгом смысле этого слова, необходимо постоянно вводить в реактор вещество А с той же скоростью, с какой это вещество расходуется.

Реально различия между двумя константами могут быть очень велики. Предположим, что энергия активации первой реакции 250 кДж/моль, а второй — 50 кДж/моль. Тогда при равенстве предэкспоненциальных факторов обеих констант в уравнении Аррениуса отношение их констант  $k_2/k_1 = \exp(250000 - 50000)/(RT)$ , что при температуре 1000 К даст для этого отношения  $k_2/k_1 = 3 \cdot 10^{10}$ , причем с понижением температуры отношение констант быстро увеличивается.

Несложно подсчитать, что при отношении  $k_2/k_1 = 21$  точное решение для вещества В будет отличаться от квазистационарного (при достаточно больших временах) всего на 5%; за это время реакция пройдет примерно на 14%. С увеличением отношения  $k_2/k_1$  различие между точным и квазистационарным решением будет уменьшаться и устанавливаться ближе к началу реакции. Приведем несколько конкретных примеров последовательных реакций.

**Пример 1.** Квазистационарные концентрации (вернее, количества) вещества очень часто имеют место в цепочках радиоактивных превращений. Рассмотрим два последовательных превращения радионуклидов А и В в неактивное вещество С:  $A \rightarrow B \rightarrow C$  с константами скорости  $k_1$  и  $k_2$ . В случае  $k_1 < k_2$  при достаточно больших временах наступает «радиоактивное равновесие», при котором число ядер А и В задается формулами  $N_A = N_0 \exp(-k_1 t)$ ,  $N_B = [k_1 N_0 / (k_2 - k_1)] \exp(-k_1 t)$ . Отсюда следует, что отношение числа ядер после установления квазистационарного состояния:  $N_1/N_2 = (k_2 - k_1)/k_1$  не меняется со временем. В при  $k_2 \gg k_1$  (второе вещество распадается намного быстрее первого) наступает «вековое равновесие», при котором отношение числа ядер А и В пропорционально периодам их полураспада:  $N_1/N_2 = k_2/k_1 = t_{1/2}(A)/t_{1/2}(B)$ . Такое соотношение остается в силе также в случае длинной цепочки радиоактивных превращений при условии, что период полураспада исходного вещества (материнского нуклида) намного больше периода полураспада всех последующих членов радиоактивного ряда (что обычно и наблюдается). При этом количества всех ядер будут пропорциональны их периодам полураспада.

Так, при распаде урана-238 ( $t_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$  лет) одним из промежуточных продуктов является радий-226 ( $t_{1/2} = 1600$  лет). Поэтому отношение числа ядер  $N(\text{Ra})/N(\text{U}) = 3,56 \cdot 10^{-7}$ , а отношение масс радия и урана  $m(\text{Ra})/m(\text{U}) = 3,38 \cdot 10^{-7}$ . Это значит, что на одну тонну чистого урана в смоляной урановой руде  $\text{U}_3\text{O}_8$ , с которой работала Мария

Кюри, приходилось лишь менее 0,34 г радия! Трудно даже представить трудоемкость операций, с которыми ей пришлось столкнуться.

Кстати, если точно определить содержание радия в урановой руде, приходящееся на единицу массы урана, можно, зная период полураспада радия, рассчитать период полураспада урана. Отношение числа ядер можно определить, например, методом масс-спектрометрии. Необходимо только, чтобы радий не отделялся от урана в ходе химических реакций.

**Пример 2.** Из всех промежуточных нуклидов в ряду распада  $^{232}\text{Th}$  ( $t_{1/2} = 1,40 \cdot 10^{10}$  лет) самый долгоживущий — первый член ряда,  $^{228}\text{Ra}$  ( $t_{1/2} = 5,76$  лет). Какое количество радия-228 содержится в тонне чистого тория? Задача решается аналогично предыдущей, но из-за очень большой разницы в периодах полупревращения отношение числа ядер получается еще меньше:  $N(\text{Ra})/N(\text{Th}) = 4,11 \cdot 10^{-10}$ , а отношение масс равно  $m(\text{Ra})/m(\text{Th}) = 4,04 \cdot 10^{-10}$ . Так что при массе тория  $m(\text{Th}) = 1$  т масса радия  $m(\text{Ra}) = 0,404$  мг. Понятно, что выделить весомые количества  $^{228}\text{Ra}$  из тория химическим способом невозможно.

**Пример 3.** 1 января из-за халатности персонала произошел выброс с объекта на близлежащую территорию радионуклида А с периодом полураспада  $t_{1/2} = 5$  сут. Распад А дает радионуклид В ( $t_{1/2} = 4$  сут.) с аналогичным поражающим действием; продукты распада В неактивны. Для проведения аварийных работ в зоне необходимо 30 мин. Когда их можно провести, если исходный уровень радиации в зоне был  $a_0 = 1000$  рентген/ч, а однократно допустимая доза облучения (с учетом средств защиты) равна 50 рентген?

Очевидно, что уровень зараженности должен упасть в 10 раз — до 100 рентген/ч. Суммарная активность ( $a$ ) двух радионуклидов, А и В, равна

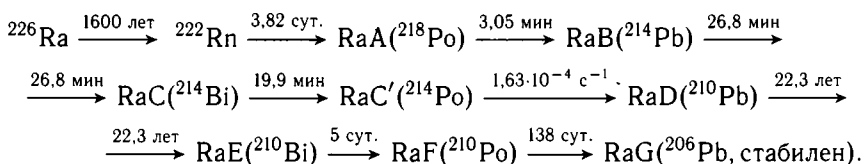
$$a = a(\text{A}) + a(\text{B}) = a_0 \left( \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) = 100.$$

Из периодов полураспада получаем константы скорости  $k_1 = 0,139$  сут. $^{-1}$ ,  $k_2 = 0,173$  сут. $^{-1}$ . Подставляя эти значения в уравнение для суммарной активности, получаем  $10 \cdot (5,088e^{-0,139t} - 4,088e^{-0,173t}) = 1$ . Его численное решение дает  $t = 25,3$  сут. Следовательно, при указанных условиях работы можно провести 26 января.

**Пример 4.** В 1908 г. Резерфорд и Гейгер измерили скорость испускания  $\alpha$ -частиц радием, которая оказалась равной  $3,4 \cdot 10^{10}$  частиц за 1 с на 1 г чистого Ra. Для этого известное количество радия (доли миллиграмма, масса определена по гамма-излучению) были помещены на острие иглы в конце вакуумированной очень длинной трубки (в воздухе

пробег альфа-частиц менее 4 см). В другом конце трубки было очень малое калиброванное отверстие, заклеенное тонким листочком слюды (он не задерживал альфа-частицы и не препятствовал откачке). За слюдой помещался люминофор, каждый удар о который альфа-частицы сопровождался вспышкой. В среднем было около 5 вспышек в минуту. Зная расстояние от источника до отверстия и площадь отверстия, легко рассчитать долю альфа-частиц, достигающих люминофора.

В 1911 г. Болтвуд и Резерфорд провели опыты по измерению скорости выделения гелия из радия. В этих опытах очищенная от продуктов распада соль радия, содержащая 192 мг чистого радия, была помещена в установку, позволяющую измерять количество выделяющегося газообразного гелия (атомы гелия образуются из альфа-частиц, сродство к электрону которых больше потенциала ионизации любого встретившегося им атома). Через 83 дня после начала опыта выделилось (после пересчета к нормальным условиям)  $6,58 \text{ мм}^3$  гелия, а через 132 дня с начала опыта —  $10,30 \text{ мм}^3$ . Схема распада радия:



Из массовых чисел ядер видно, что атом радия непосредственно испускает одну альфа-частицу, а из продукта его распада, атома радона, последовательно и за очень короткое время (по сравнению с временем эксперимента) вылетают еще три альфа-частицы. Учитывая время эксперимента, можно считать, что свинец-210 неактивен, т. е. можно не учитывать вылет еще одной альфа-частицы из полония-210 и рассматривать только схему  $\text{Ra} \xrightarrow{k_1} \text{Rn} \xrightarrow{k_2} {}^{210}\text{Pb}$ .

Радон в первые дни накапливается почти линейно, а затем его количество выходит на квазистационарную концентрацию, при которой скорость его образования из радия  $k_1 N_{\text{Ra}}$  (она фактически постоянна) равна скорости его распада  $k_2 N_{\text{Rn}}$ , как это показано на рис. 33. Из условия  $k_1 N_{\text{Ra}} = k_2 N_{\text{Rn стaн}}$  ( $k_1 = 1,187 \cdot 10^{-6} \text{ сут.}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,181 \text{ сут.}^{-1}$ ) получаем, что  $N_{\text{Rн стaн}} = 3,11 \cdot 10^{15}$  атомов. Точно такую же величину мы получим, если попытаемся рассчитать максимальное количество атомов радона (максимум на его кинетической кривой очень сильно растянут).

Кинетика накопления радона описывается следующим простым дифференциальным уравнением:  $dN_{\text{Rн}}/dt = k_1 N_{\text{Ra}} - k_2 N_{\text{Rн}}$ , которое легко интегрируется, поскольку величина  $k_1 N_{\text{Ra}}$  со временем практически не меняется. С учетом начальных условий (при  $t = 0$   $N_{\text{Rн}} = 0$ ) получа-

ем  $N_{\text{Rn}} = (k_1/k_2)N_{\text{Ra}}(1 - e^{-k_2t})$ . Соответствующий график приведен на рис. 33.

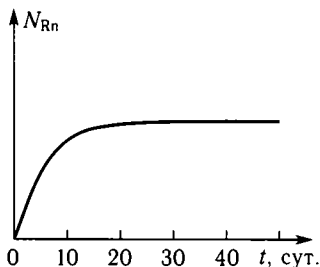
По приведенной ранее формуле  $t_{\text{max}} = \ln(k_2/k_1)/(k_2 - k_1)$  можно рассчитать по двум константам теоретическое время достижения максимального количества радона. Из времен полураспада получаем, что оно равно 65,4 сут. Представляет интерес найти, за какое время количество радона достигнет 99% от квазистационарного, и когда оно после прохождения максимума снизится до этого же уровня. В данном случае необходимо использовать точное уравнение для накопления и расходования радона в последовательной реакции. Из условия  $N_{\text{Rn}}^{\text{точн}} = 0,99N_{\text{Rn}}^{\text{стац}}$  получаем уравнение  $\exp(-k_1t) - \exp(-k_2t) = 0,99$ .

Оба решения можно получить, не используя какие-либо компьютерные программы. Действительно, до достижения «теоретического максимума», когда  $t < 60$  сут., величина  $k_1t$  близка к нулю, поэтому  $\exp(-k_1t) = 1$ . Из уравнения  $1 - \exp(-k_2t) = 0,99$  получаем  $t = 25,4$  сут. После достижения «теоретического максимума» количество радона будет уменьшаться по мере уменьшения количества радия, так что когда  $t > 1000$  сут.,  $\exp(-k_2t) = 0$ , и тогда из уравнения  $\exp(-k_1t) = 0,99$  получаем  $t = 23,2$  года. Кстати, уравнение  $\exp(-k_1t) = 0,99$  и есть уравнение для времени уменьшения количества радия на 1%.

**Пример 5.** Из описанного в предыдущем примере эксперимента можно было определить самое точное для того времени значение постоянной Авогадро.

Если считать, что период полураспада радона пренебрежимо мал по сравнению с временем измерений, легко по этим данным грубо оценить постоянную Авогадро, разделив число вылетевших альфа-частиц на количество образовавшегося гелия (в молях). В таком приближении можно считать, что каждый распавшийся атом радия выделил четыре альфа-частицы. А всего за время  $t$  гелия выделилось  $N_{\text{He}} = 4k_1N_{\text{Ra}}t$  атомов ( $k_1N_{\text{Ra}}$  — скорость выделения гелия только атомами радия). В этом приближении среднее из двух измерений дает для постоянной Авогадро значение  $N_A = 6,37 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

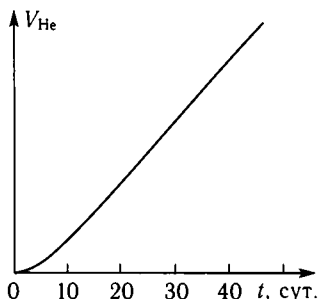
Для более строгого расчета необходимо учитывать накопление радона в первый период эксперимента (до его выхода на квазистационар), когда количество альфа-частиц, выделяемых радоном и продуктами его распада, изменяется со временем. Сначала изложим решение проблемы



**Рис. 33.** График накопления радона в опыте Болтвуда и Резерфорда

в том виде, в каком его получили Болтвуд и Резерфорд, только значительно более подробно. Затем покажем, что это же решение можно получить намного проще.

Гелий получается с постоянной скоростью из радия и с переменной скоростью  $\omega_{\text{Rn}}$  из радона. В начальный момент, когда гелий получается почти исключительно из радия, скорость его накопления будет постоянной (линейный рост), а по мере увеличения количества радона увеличится и скорость накопления гелия; в пределе, после выхода радона на квазистационар, она станет в четыре раза выше. Соответствующий график представлен на рис. 34.



**Рис. 34.** Кинетика накопления гелия

Из радия за время эксперимента  $t$  получилось  $N_1 = k_1 N_{\text{Ra}} t$  атомов гелия, а из радона их получилось  $N_2 = \int_0^t \omega_{\text{Rn}} dt$ . Скорость накопления гелия из радона получаем из уравнения  $\omega_{\text{Rn}} = -3(dN_{\text{Rn}}/dt) = 3k_2 N_{\text{Rn}}$ . Множитель 3 показывает, что при распаде одного атома радона мы получаем три атома гелия. Это дифференциальное уравнение пока нельзя интегрировать, поскольку  $N_{\text{Rn}}$  является функцией времени. Эту зависимость легко найти из кинетического уравнения для образования и распада радона:  $dN_{\text{Rn}}/dt = k_1 N_{\text{Ra}} - k_2 N_{\text{Rn}}$  (первый член — константа за время измерения). Решение этого уравнения и график для него были приведены в предыдущем примере:  $N_{\text{Rn}} = (k_1/k_2) N_{\text{Ra}} (1 - e^{-k_2 t})$ .

Теперь мы можем найти скорость образования гелия из радона:

$$\omega_{\text{Rn}} = 3k_2 N_{\text{Rn}} = 3k_1 N_{\text{Ra}} (1 - e^{-k_2 t})$$

и, наконец, проинтегрировать это уравнение. Следует обратить внимание на редкую в кинетике ситуацию: вначале мы интегрированием кинетического уравнения получили кинетическую кривую (рис. 33: зависимость от времени числа атомов радона), а теперь мы интегрируем саму кинетическую кривую, т. е. вычисляем площадь под ней. Но так и должно быть: выделение гелия радонем определяется его количеством, которое переменное.

Итак, получаем для количества атомов гелия, выделенного из радона:

$$N_2 = \int_0^t \omega_{\text{Rn}} dt = \int_0^t 3k_1 N_{\text{Ra}} (1 - e^{-k_2 t}) dt = 3k_1 N_{\text{Ra}} \left( t + \frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} - \frac{1}{k_2} \right).$$

Всего же гелия выделилось

$$N_{\text{He}} = N_1 + N_2 = k_1 N_{\text{Ra}} \left( 4t + \frac{3}{k_2} e^{-k_2 t} - \frac{3}{k_2} \right).$$

Для рассматриваемого случая ( $t \geq 83$  сут.) это выражение упрощается, поскольку экспоненциальным членом в скобках можно пренебречь (в показателе экспоненты стоит очень большая отрицательная величина). Такое упрощение нельзя было бы сделать, если бы время эксперимента было небольшим и нельзя было бы пренебречь начальным периодом выхода количества радона на квазистационар. С учетом упрощения получаем для числа выделившихся атомов гелия:  $N_{\text{He}} = k_1 N_{\text{Ra}} (4t - 3/k_2)$ .

Именно такую формулу получил Резерфорд. Но ее же можно получить проще. Выше для грубого приближения (в предположении, что весь радон распался) было получено для числа атомов гелия  $N_{\text{He}} = 4k_1 N_{\text{Ra}} t$ . Однако это значение завышено, поскольку ко времени измерения часть радона остается нераспавшейся. Это количество радона известно: оно соответствует квазистационарному значению:  $(k_1/k_2)N_{\text{Ra}}$ . А утроенное значение  $3(k_1/k_2)N_{\text{Ra}}$  соответствует «не учтенным» атомам гелия. Их учет дает  $N_{\text{He}} = 4k_1 N_{\text{Ra}} t - 3(k_1/k_2)N_{\text{Ra}} = k_1 N_{\text{Ra}} (4t - 3/k_2)$ , что совпадает с полученной ранее формулой. Тогда для постоянной Авогадро получаем при усреднении двух значений  $N_A = 6,16 \cdot 10^{23}$ .

**Пример 6.** На практике часто встречаются случаи, когда первая стадия последовательной реакции обратима, например:  $A + B \rightleftharpoons C \rightarrow P$ . Решение дифференциальных уравнений для такой схемы становится сложным. Однако нередко можно ввести упрощающие предположения. Такие предположения бывают двух видов. Часто первая обратимая стадия происходит очень быстро по сравнению со второй, т. е. промежуточное вещество  $C$  превращается в продукт реакции намного медленнее, чем устанавливается равновесие. В таком случае можно считать, что реакция  $C \rightarrow P$  не нарушает равновесия (оно всегда «подстраивается» под расходование вещества  $C$  по мере убыли исходных реагентов). Такое состояние можно назвать квазиравновесием, а соответствующее приближение — квазиравновесным. Если же промежуточное вещество расходуются очень быстро и его концентрация очень мала, то к нему можно применить принцип квазистационарности.

В качестве примера рассмотрим «простую» реакцию водорода с иодом:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ . Эту реакцию проводят в газовой фазе при повышенных температурах, когда иод существует в виде паров. Как указывалось ранее, эта реакция не элементарная. На первой стадии молекулярный иод быстро и обратимо диссоциирует на атомы:  $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}$ , а затем два атома иода реагируют с молекулой водорода:  $2\text{I} + \text{H}_2 \xrightarrow{k} 2\text{HI}$  (в действительности сначала иод образует короткоживущий комплекс с водородом  $\text{I} \cdot \text{H}_2$ , который быстро реагирует со второй молекулой иода, так что эти две реакции можно рассматривать как одну тримолекулярную).

В первом случае (квазиравновесное приближение) мы имеем право записать выражение для константы равновесия обратимой стадии:  $[I]^2/[I_2] = K$ . Тогда скорость второй стадии (например, по водороду) будет равна  $k[I]^2[H_2] = kK[I_2][H_2]$ . Боденштейн, изучавший эту реакцию более 100 лет назад и получивший первый порядок по реагентам, не знал, что экспериментально определенная им константа скорости на самом деле является комбинацией трех элементарных констант. Потому он, а следом и другие химики, посчитал, что реакция эта элементарная.

**Пример 7.** В учебнике А. Н. Несмеянова и Н. А. Несмеянова (М.: Химия, 1974. Т. 1. С. 76) приводится пример реакции нуклеофильного замещения первого порядка (такой механизм был рассмотрен ранее):  $RCI + X^- \rightarrow RX + Cl^-$ . В этой реакции в качестве нуклеофила  $X^-$  может выступать гидроксид-анион  $OH^-$ , иодид-анион  $I^-$  и т. п. Авторы пишут:

«Механизм  $S_N1$  двухстадиен. На первой обратимой и очень медленной стадии реакции происходит ионизация галоидного алкила под действием растворителя, а затем быстрая реакция образовавшегося карбонового иона с нуклеофилом:  $RCI \rightleftharpoons R^+ + Cl^-$ ;  $R^+ + X^- \xrightarrow{k_2} RX$ . Константа скорости прямой реакции первой стадии  $k_1$  намного меньше, чем константа скорости обратной реакции  $k_{-1}$  и чем  $k_2$ , и катион тут же расходуется по мере его образования. Скорость реакции выражается уравнением:

$$\frac{d[RCI]}{dt} = k_1[RCI] \left\{ 1 + \frac{k_{-1}[Cl^-]}{k_2[X^-]} \right\}^{-1}$$

Концентрация  $Cl^-$  увеличивается по мере прохождения реакции и со временем реакция замедляется. Из приведенного уравнения видно, что если концентрация  $Cl^-$  очень велика, то все выражение упрощается:  $d[RCI]/dt = k_1[RCI]$ ».

Сразу обратим внимание, что константы скорости  $k_1$ ,  $k_{-1}$  и  $k_2$  имеют разную размерность и потому их нельзя сравнивать; сравнивать можно только скорости реакций. Далее в уравнениях для скорости расщепления исходного вещества пропущен знак «минус» и на очевидную опечатку: выражение упрощается (до кинетики первого порядка), если велика концентрация не  $Cl^-$ , а добавляемого реагента  $X^-$ .

Как же получить приведенное уравнение? В данном случае нельзя использовать квазиравновесное приближение, поскольку промежуточный катион  $R^+$  очень быстро вступает во вторую реакцию, и первое равновесие не успевает установиться. В таком случае можно применить метод квазистационарного приближения:

$$\frac{d[R^+]}{dt} = k_1[RCI] - k_{-1}[R^+][Cl^-] - k_2[R^+][X^-] = 0,$$

откуда

$$[R^+] = \frac{k_1[RCI]}{k_{-1}[Cl^-] + k_2[X^-]}.$$

Подставляя полученное выражение в уравнение скорости, получаем:

$$\frac{d[RX]}{dt} = -\frac{d[RCI]}{dt} = k_2[R^+][X^-] = \frac{k_1 k_2 [RCI][X^-]}{k_{-1}[Cl^-] + k_2[X^-]},$$

что совпадает с приведенным в учебнике.

## § 18. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Накопленные химиками в XIX веке многочисленные экспериментальные данные можно было объяснить на основании двух законов кинетики: закона «действующих масс» (скорость реакции пропорциональна концентрациям реагентов) и уравнения Аррениуса (скорость реакции быстро увеличивается с повышением температуры). Эти закономерности были подкреплены огромным опытным материалом и до начала XX века считались твердо установленными. Тем не менее, появлялись факты, которые невозможно было объяснить ни одной из существовавших теорий. Одной из самых загадочных оказалась очень простая с виду реакция водорода с хлором:  $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ . Эта реакция может быть как термической — идущей при повышенных температурах, так и фотохимической — идущей при облучении ультрафиолетовым или синим светом.

В 1845 г. английский химик Джон Дрепер обнаружил, что под действием солнечного света хлор приобретает особую активность в реакции с водородом. Он считал, что «активный хлор» — особая разновидность (аллотропная модификация) хлора. Однако впоследствии было доказано, что никаких особых «модификаций» газообразный хлор не имеет. Еще более удивительный факт обнаружили в 1857 г. немецкий химик Роберт Бунзен и его ученик из Англии Генри Роско. Оказалось, что некоторые примеси даже в самых малых концентрациях могут оказать огромное влияние на скорость реакции. Например, введение в реагирующую смесь кислорода приводило к замедлению реакции, причем в очень сильной степени: увеличение количества кислорода с 0,01% до 1% замедляло реакцию водорода с хлором в сотни раз. Это был парадоксальный результат, так как кислород сам прекрасно реагирует с водородом. Здесь же кислород не только не вступал в реакцию с водородом, но и прекращал его реакцию с хлором. Такое «пассивирующее» действие кислорода было невозможно объяснить. Обнаружились и другие непонятные явления. Например скорость реакции зависела от мате-

риала стенки сосуда и даже от его размеров. В стройном, казалось бы, учении о скоростях реакций появилась брешь, и никто не знал, как с ней справиться. Как заметил, хотя и по другому поводу, английский химик, лауреат Нобелевской премии Сирил Хиншелвуд, «ситуация здесь аналогична той, которая обычна в исследованиях по психологии: большую часть сомнительных данных можно исключить, но часто остается маленький упрямый фактик, с которым не так-то просто справиться».

А реакция водорода с хлором преподносила ученым все новые сюрпризы. В начале XX века Альберт Эйнштейн применил к фотохимическим реакциям квантовую теорию света и сформулировал закон квантовой эквивалентности. Согласно этому закону, каждый поглощенный фотон вызывает изменения лишь в одной молекуле. Было естественно предположить, что в фотохимических реакциях реагируют именно те молекулы, которые поглотили квант света. Экспериментально можно измерить число поглощенных в реакции квантов света и число прореагировавших (или образовавшихся) молекул. Отношение этих величин называется квантовым выходом реакции. И если каждая поглотившая квант света молекула приводит к образованию одной молекулы продукта, квантовый выход такой реакции равен единице. Однако экспериментально измеренные квантовые выходы различных фотохимических реакций отличались на много порядков. Некоторые из них оказались значительно меньше единицы, другие — значительно больше. Это не соответствовало закону квантовой эквивалентности, и этому несоответствию необходимо было дать объяснение.

В 1913 г. один из основоположников химической кинетики Макс Боденштейн измерил квантовый выход фотохимической реакции водорода с хлором. Результат оказался невероятным: число молекул  $\text{HCl}$ , образовавшихся при поглощении смесью одного кванта света, в некоторых условиях достигал миллиона! Боденштейн объяснил этот поразительный результат единственно разумным методом: каждый поглощенный смесью квант света «запускает» длинную цепочку превращений, в которой реагируют сотни тысяч молекул исходных веществ ( $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$ ), превращаясь в молекулы продукта реакции ( $\text{HCl}$ ). Боденштейном были сформулированы и основные принципы протекания нового типа химических превращений — цепных реакций. Эти реакции обязательно имеют три стадии: 1) зарождение цепи, когда происходит образование активных частиц; 2) продолжение (развитие) цепи; 3) обрыв цепи. Зарождение цепи в фотохимической реакции происходит при поглощении кванта света. На стадии продолжения цепи образуются молекулы продуктов реакции и одновременно появляются новые активные частицы, способные продолжать цепь. Наконец, на стадии обрыва происходит исчезновение (деактивация) активных частиц.

Цепной механизм реакции получил в те же годы блестящее экспериментальное подтверждение. Сделано это было так. Было известно, что если газ нагревать неравномерно, в нем образуются горячие струи, которые можно сфотографировать. Известно было также, что реакция водорода с хлором сильно экзотермическая. Смесь водорода с хлором облучали очень короткой (несколько сотысячных долей секунды) вспышкой света от электрической искры. Спустя определенное время после вспышки смесь фотографировали. При этом обнаружилось, что спустя 0,0025 с струи на снимках отсутствуют, затем они появляются, достигают максимума через 0,01 с и затем исчезают. Это означает, что реакция развивается в течение некоторого времени (примерно 0,01 с) уже после того, как искра потухла. Единственным объяснением этого факта может служить цепной механизм, согласно которому свет только запускает реакцию, продолжаться же некоторое время она может сама.

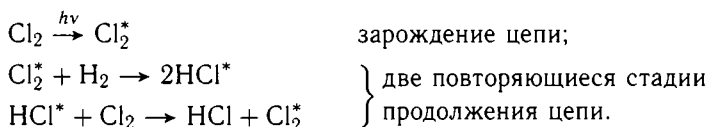
При сильном нагреве или при интенсивном освещении ультрафиолетовым светом реакция водорода с хлором идет со взрывом: скорость сильно экзотермической реакции при этом велика, так что теплота выделяется за короткий промежуток времени. Если интенсивность света невелика (рассеянный дневной свет), цепная реакция водорода с хлором идет спокойно: ее скорость значительно меньше и выделяющаяся теплота успевает рассеяться. Основываясь на этом факте, Боденштейн выдвинул уже упоминавшийся принцип стационарной концентрации активных промежуточных частиц. В соответствии с этим принципом, скорость генерирования активных частиц на стадии зарождения цепной реакции равна скорости исчезновения активных частиц на стадии обрыва. Действительно, если бы скорость обрыва была больше скорости зарождения цепей, число активных частиц снизилось бы до нуля, и реакция прекратилась бы сама собой. В случае же преобладания скорости зарождения, число активных частиц росло бы со временем, что привело бы к взрыву.

Цепной механизм хорошо объяснял особенности протекания реакции водорода с хлором (и некоторых других сходных реакций). Сложность заключалась в выяснении механизма для каждой стадии реакции. Учитывая уровень знаний того времени, это оказалось трудной задачей, с которой сам Боденштейн полностью справиться не сумел. Вначале он считал, что кванты света выбивают из молекул хлора электроны, которые и являются активными частицами. Действительно, подобные процессы фотоионизации уже были известны. Далее, по мнению Боденштейна, электрон захватывается нейтральной молекулой хлора, которая при этом становится активной и способной к реакции с молекулой водорода; в этой реакции образуется молекула  $\text{HCl}$  и вновь образуется свободный электрон, готовый к последующим реакциям продолжения

цепи. При этом не активированные молекулы хлора не способны к реакции с молекулами водорода.

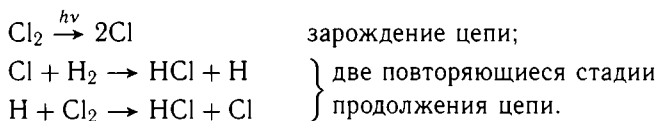
Обрыв цепи происходит, когда электрон захватывается молекулой примеси (например, кислородом), образуя малоактивную частицу, которая в дальнейших реакциях не участвует. Цепь обрывается и в тех случаях, когда электрон подлетает к стенке сосуда и адсорбируется на ней. Чем меньше размеры сосуда и чем ниже в нем давление, тем легче электрону добраться до стенки. Так удалось объяснить необычное действие малых концентраций «посторонних» веществ, а также влияние материала стенок и размеров сосуда. Однако тщательные измерения электропроводности облучаемой светом реакционной смеси показали, что никаких зарядов в ней не возникает и, следовательно, свободных электронов в реагирующей смеси нет. Надо было искать другие объяснения.

Спустя три года Боденштейн придумал новый механизм. Молекула хлора, поглотившая квант света и получившая большой избыток энергии, становится настолько активной, что может легко реагировать с молекулой водорода. При продолжении цепи эта избыточная энергия не растрачивается, а через возбужденные, т. е. обладающие избытком энергии, молекулы хлороводорода снова передается новым молекулам хлора, которые готовы к реакции с водородом. На помощь первичной энергии квантов света приходит энергия, выделяющаяся в реакциях продолжения цепи. Если звездочкой обозначить возбужденные молекулы, обладающие повышенным запасом энергии, схему «энергетической цепи» можно представить так:



Вторая и третья реакции повторяются очень много раз, пока возбужденная молекула ( $\text{Cl}_2^*$  или  $\text{HCl}^*$ ) вследствие реакции с молекулой примеси, или при столкновении со стенкой, или по какой-либо иной причине не растратит бесполезно свою энергию и тем оборвет цепь. Однако этот механизм также оказался несостоятельным. Избыточная энергия может быть только колебательной. А в результате очень частых столкновений молекул (как мы помним — миллиарды раз в секунду) колебательная энергия очень быстро перейдет в кинетическую. Поэтому высокие колебательные уровни молекул не могут сохраняться на протяжении длинных цепей. Механизм «энергетических цепей», хотя и не подтвердился для данной реакции, оказался верным совсем для других реакций — с участием фтора, открытых лишь полвека спустя!

В 1918 г. Вальтер Нернст предложил другой механизм для реакции водорода с хлором. По его мнению, активными частицами являются атомы водорода и хлора; при этом схема цепной реакции выглядела так:

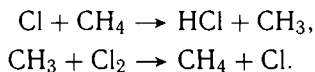


Образовавшиеся на стадии зарождения цепей (стадии инициирования) активные атомы хлора снова вступают в реакцию с молекулами водорода. Таким образом, активные частицы — атомы хлора и водорода в ходе указанных реакций не исчезают: эти две реакции попеременно следуют одна за другой.

Обрыв цепей происходит, когда атомы водорода или хлора реагируют с молекулами примеси, или адсорбируются на стенке сосуда, или реагируют (рекомбинируют) друг с другом, превращаясь в неактивные молекулы. Энергия активации стадии обрыва цепи, как правило, равна нулю, поэтому эти реакции очень быстрые (вернее, очень велики константы скорости этих реакций).

Схема Нернста была подтверждена разными экспериментами. Один из самых остроумных провел английский физикохимик Майкл Полани (отец нобелевского лауреата Джона Полани — см. приложение 2). В его опытах струя водорода проходила над слегка подогретым металлическим натрием и уносила с собой некоторое очень небольшое его количество. Затем струя попадала в темноте в сосуд с хлором. Чистый водород с хлором при температуре опыта не реагирует, но ничтожная примесь паров натрия полностью меняет дело: происходит быстрая реакция образования хлороводорода. Здесь роль инициатора цепной реакции вместо света играет натрий:  $\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl} + \text{Cl}$ . Подобно тому, как в фотохимической реакции на каждый поглощенный квант света приходится очень много прореагировавших молекул, так и здесь на каждый прореагировавший атом натрия приходится много образовавшихся молекул  $\text{HCl}$ .

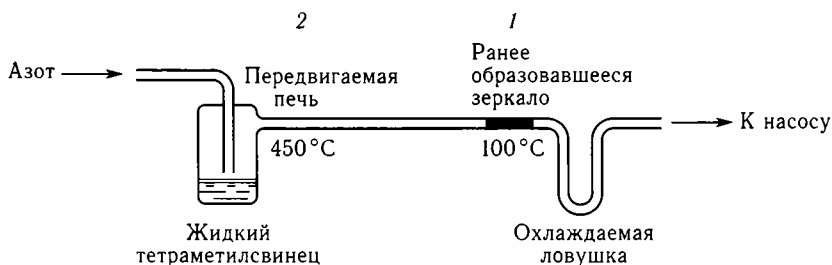
Аналогичные результаты Полани получил для реакции хлора с метаном. В этом случае реакции инициирования и обрыва цепей были такими же, как в реакции хлора с водородом, а реакции продолжения цепи выглядят так:



В рассмотренных цепных реакциях участвуют «осколки» исходных молекул — активные частицы  $\text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3$ . Такие частицы с неспаренны-

ми электронами (их часто обозначают точкой около формулы) и потому обладающие очень высокой активностью, химики назвали свободными радикалами. Впервые их существование предположил еще в 1900 г. Мозес Гомберг, обнаруживший трифенилметильные радикалы  $(C_6H_5)_3\dot{C}$ , названные впоследствии его именем.

После работ Гомберга естественно возник вопрос: является ли трифенилметил исключением, или в свободном состоянии могут существовать и другие свободные радикалы, например, метил  $\dot{C}H_3$ , или даже отдельные атомы водорода, кислорода, серы и других элементов. Ответ на этот вопрос дал в 1929 г. немецкий химик Фридрих Адольф Панет в результате очень простого и красивого эксперимента, который он провел со своим учеником Вильгельмом Хофедицем (рис. 35).



**Рис. 35.** Схема опыта Панета

Газообразный азот под небольшим давлением пропусклся через склянку, на дне которой находился тетраметилсвинец  $(CH_3)_4Pb$  — тяжелая очень ядовитая жидкость (температура кипения  $110^\circ C$ ). Азот насыщался парами этой жидкости и с большой скоростью (от 12 до 16 м/с) проходил по длинной узкой трубке из жаростойкого кварцевого стекла. Отдельные участки этой трубки могли нагреваться до температуры разложения тетраметилсвинца — примерно  $450^\circ C$ . Далее азот увлекал продукты разложения в ловушку, охлаждаемую до очень низкой температуры. Нагрев осуществлялся двумя трубчатыми печами, которые можно было передвигать вдоль трубки.

При нагреве участка трубки в точке 1, недалеко от ловушки, в течение одной — двух минут на внутренней поверхности стекла образовался блестящий слой металла — свинцовое зеркало. После этого сильному нагреву подвергли трубку в точке 2, продолжая слегка (примерно до  $100^\circ C$ ) подогревать ранее образовавшееся зеркало. Вскоре в точке 2 также образовалось свинцовое зеркало, но одновременно прежнее, которое было в точке 1, исчезло! При этом в ловушке появился тетраметилсвинец. Время исчезновения зеркала было прямо пропорционально количеству содержащегося в нем свинца и обратно пропорционально

скорости исчезновения зеркала в точке 1. Аналогичные результаты были получены с зеркалами из висмута, цинка и сурьмы; для их получения использовались соответственно триметилвисмут  $(\text{CH}_3)_3\text{Bi}$ , диметилцинк  $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$  или триметилсурьма  $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ .

Примечательно, что, например, висмутовое зеркало в точке 1 исчезало и в том случае, когда в точке 2 получали свинцовое зеркало — и наоборот. Если точка 2 оказывалась слишком далеко от точки 1, то прежнее металлическое зеркало оставалось нетронутым; однако можно было добиться его исчезновения, увеличив скорость потока газа через трубку.

Этот замечательный опыт наглядно показал, что при распаде тетраметилсвинца действительно образуются свободные метильные радикалы:  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb} \rightarrow 4\text{CH}_3 + \text{Pb}$ ; в токе инертного азота они могут «жить» некоторое время, а исчезают либо за счет рекомбинации, превращаясь в этан:  $2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ , либо реагируя с металлическим зеркалом:  $4\text{CH}_3 + \text{Pb} \rightarrow (\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ ;  $2\text{CH}_3 + \text{Zn} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Zn}$  и т. д. Зная скорость газового потока и время исчезновения зеркала при разных расстояниях между точками 1 и 2, можно было оценить время жизни метильных радикалов в свободном состоянии. По данным авторов, концентрация метильных радикалов в токе инертного газа при давлении 2 мм рт. ст. снижалась в два раза примерно за 0,006 с.

После доказательства существования свободных радикалов были изучены разнообразные реакции с их участием. Многие из этих реакций оказались цепными, механизм которых в общих чертах был сходен с механизмом реакции водорода с хлором. По цепному механизму протекают реакции расщепления при высоких температурах (пиролиза) углеводородов, например, этана:  $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ ; подобные реакции имеют большое значение при промышленной переработке углеводородов нефти.

Рассмотрим некоторые особенности неразветвленных цепных реакций на ряде примеров. И начнем с более простой реакции водорода с хлором.

**Пример 1.** Пробирку наполнили при температуре  $20^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении равными объемами водорода и хлора, после чего ее закрыли пробкой и вынесли на яркий солнечный свет. В результате взрыва пробка вылетела. На какую глубину прошла реакция  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$  к моменту вылета пробки, если для этого необходимо увеличение давления на 10%? На сколько при этом нагрелась смесь? Тепловой эффект этой реакции  $\Delta H = -92$  кДж на 1 моль  $\text{HCl}$ .

Пусть в исходной смеси было в сумме  $n$  моль водорода и хлора и реакция прошла на глубину  $\alpha$ , т. е. прореагировало  $\alpha n/2$  моль водорода и

столько же хлора; одновременно образовалось  $\alpha n$  моль хлороводорода. При этом выделилось  $\alpha n Q$  кДж тепловой энергии ( $Q = 92$  кДж/моль), которая пошла на нагрев смеси на  $T_2 - T_1 = \Delta T$ . Составляем уравнение теплового баланса:  $Q = \alpha c n \Delta T$  (нагрев зависит от общего числа молей в пробирке  $n$ , которое не меняется), откуда  $\Delta T = Q/(\alpha c n)$ . Для идеального газа повышение давления связано с повышением температуры соотношением  $P_2/P_1 = T_2/T_1$  или  $1,1P_1/P_1 = (T_1 + \Delta T)/T_1$ , откуда  $\Delta T = 0,1T_1$ . Подставляя  $\Delta T$  в полученную выше формулу, получаем  $Q/(\alpha c n) = 0,1T_1$ , откуда

$$\alpha = \frac{0,1cT_1}{Q} = \frac{0,1 \cdot 30 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 293 \text{ К}}{92000 \text{ Дж}/\text{моль}} = 0,0096$$

или около 1%. Если  $T_1 = 293 \text{ К}$ , то  $\Delta T = 0,1T_1 = 29,3 \text{ К}$  (смесь нагреется до  $49,3^\circ\text{С}$ ).

**Пример 2.** Эквимольярную смесь водорода с хлором в закрытом сосуде (при нормальных условиях) осветили мощной вспышкой ультрафиолетового излучения, что привело к взрыву. Сильно ли нагреется смесь? Тепловой эффект реакции  $\Delta H = -92$  кДж на 1 моль  $\text{HCl}$ , теплоемкость газов при постоянном объеме примем равной  $c = 20$  Дж/(моль  $\cdot$  К). Передачей тепла к стенкам реакционного сосуда за время взрыва пренебречь.

Пусть в смеси было по  $n$  моль водорода и хлора и образовалось столько же хлороводорода, тогда в ходе реакции выделилось  $n|\Delta H|$  кДж в виде тепловой энергии. Из уравнения теплового баланса  $n|\Delta H| = nc\Delta t$  получаем:  $\Delta t = n|\Delta H|/nc = 4600 \text{ К}$ . Если в смеси нет других газов, то разогрев, как это следует из формулы, не зависит ни от объема смеси, ни от давления. Напуск инертного газа-разбавителя снизит температуру продуктов реакции, и не только этой. Поэтому с точки зрения пожарной безопасности для кабины космического корабля с экипажем лучше подходит атмосфера, состоящая не из чистого кислорода (с таким же парциальным давлением, как и на Земле, т.е. примерно 150 мм рт. ст.), а атмосфера из смеси кислорода (при том же парциальном давлении) с инертным газом.

**Пример 3.** Кинетика фотохимической реакции водорода с хлором. Для вывода кинетического уравнения цепной реакции водорода с хлором нужно прежде всего уяснить, что оно определяется конкретным механизмом реакции, который мы еще не выбрали. Разные механизмы могут отличаться, например, разным способом инициирования или обрыва цепей. Рассмотрим, например, механизм, включающий фотохимическое инициирование и обрыв цепей в объеме. Запишем все стадии этого механизма, а рядом запишем уравнение скорости для каждой стадии; это легко сделать, так как каждая стадия — элементарная реакция и

уравнение скорости для нее непосредственно следует из стехиометрического уравнения этой стадии:

Стадия иницирования:  $\text{Cl}_2 \xrightarrow{I_0} 2\text{Cl}$ , где  $I_0$  — интенсивность поглощенного света (она измеряется в квантах в секунду). Скорость образования атомов хлора в этой реакции  $w_{\text{иниц}} = 2I_0$ .

Реакции продолжения цепи:

$\text{Cl} + \text{H}_2 \xrightarrow{k_1} \text{HCl} + \text{H}$ , скорость  $w_1 = k_1[\text{Cl}][\text{H}_2]$ ,  $E_{a1} = 23$  кДж/моль;

$\text{H} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_2} \text{HCl} + \text{Cl}$ , скорость  $w_2 = k_2[\text{H}][\text{Cl}_2]$ ,  $E_{a2} \approx 5$  кДж/моль.

Квадратичный обрыв цепей:  $\text{Cl} + \text{Cl} \xrightarrow{k_{\text{обр}}} \text{Cl}_2$ , скорость (по атомам хлора)  $w_{\text{обр}} = 2k_{\text{обр}}[\text{Cl}]^2$ . В газофазной реакции участвует еще «третья частица»  $M$  (например, инертного газа).

Энергия активации реакции  $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$  невелика, поэтому уже при комнатной температуре большая доля сталкивающихся частиц  $\text{Cl}$  и  $\text{H}_2$  будет обладать достаточной энергией для преодоления барьера. Значит, реакция  $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$  пойдет очень быстро уже при комнатной температуре. Еще меньше (близка к нулю) энергия активации для последующей реакции атома водорода с молекулой хлора  $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$ ; эта реакция идет почти при каждом столкновении, т.е. исключительно быстро. А вот в случае реакции водорода с бромом энергия активации стадии  $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$  намного выше и составляет 82 кДж/моль. Поэтому хотя цепная реакция водорода с бромом известна, но идет она только при повышенных температурах, без взрыва и с более короткими цепями. В случае же взаимодействия водорода с парами иода цепная реакция вообще невозможна, так как стадия продолжения цепи  $\text{I} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HI} + \text{H}$  имеет очень высокую энергию активации — 137 кДж/моль.

Вернемся к модельной реакции водорода с хлором. Поскольку каждая рождающаяся на стадии иницирования активная частица — атом хлора приводит к образованию множества (до сотен тысяч) молекул хлороводорода, причем в ходе очень быстрых реакций продолжения цепи, то и скорость суммарной реакции будет значительно превышать скорость иницирования. Пусть, например, в результате иницирования в реакционный сосуд за 1 с попадает  $10^{12}$  квантов света и распадается столько же молекул хлора (это очень мало: для такого иницирования достаточно очень слабого источника света; всего же молекул хлора в сосуде может быть порядка  $10^{22}$ ). Тогда каждую секунду в сосуде образуется  $2 \cdot 10^{12}$  атомов хлора. И если каждый из них может привести к образованию, положим, миллиона молекул  $\text{HCl}$  (длина цепи  $u = 10^6$ ), то всего молекул продукта за 1 с образуется уже  $2 \cdot 10^{18}$ , а за

час —  $7,2 \cdot 10^{21}$ . Не удивительно, что если скорость реакции инициирования увеличить еще больше (например, выставить на прямой солнечный свет, или поднести к сосуду кусок горящего магния), то суммарная реакция пойдет так быстро, что приведет к тепловому взрыву.

Мы рассмотрели основные стадии цепной реакции водорода с хлором — инициирование, продолжение цепи (оно включает в себя две элементарные реакции) и обрыв цепи. Теперь самое время вспомнить о квазистационарном состоянии. Оно достигается в результате «конкуренции» двух процессов — образования новых активных частиц на стадии инициирования и их исчезновения на стадии обрыва цепей, когда скорость обрыва становится равной скорости инициирования. При этом концентрация активных частиц перестает увеличиваться, и это происходит уже вскоре после начала реакции (обычно через доли секунды).

Если реакция инициирования идет с постоянной скоростью (например, смесь непрерывно облучают светом или держат при повышенной температуре) и при этом предположить, что активные частицы не исчезают, то их концентрация будет непрерывно увеличиваться. Действительно, следующие друг за другом две реакции продолжения цепи никак не изменяют концентрации активных частиц. Поэтому если обрывов нет, а цепи достаточно длинные, то скорость реакции (она пропорциональна концентрации активных частиц) рано или поздно (в случае цепных реакций часто за миллисекунды) достигнет взрывной величины (цепные реакции, как правило, экзотермические).

Но с ростом концентрации активных частиц неизбежно увеличится вероятность их встречи друг с другом, в результате которой они исчезнут (рекомбинируют). Теоретически обрыв цепи может происходить не только на атомах хлора, но также в результате рекомбинации  $H + H$  или перекрестной рекомбинации  $H + Cl$ . Абсолютная концентрация атомов хлора в системе, конечно, очень мала по сравнению с концентрацией исходных веществ — водорода и хлора. Но она все же намного больше концентрации атомов водорода, которые ввиду большей реакционной способности намного быстрее исчезают из системы; иначе говоря, стационарный уровень для атомов водорода намного ниже, чем для атомов хлора. Поэтому обрыв цепей происходит практически исключительно только при встрече двух атомов хлора: вероятность реакций  $H + Cl$  и тем более  $H + H$  намного ниже. Поэтому этими реакциями обрыва можно пренебречь.

Действительно, можно оценить отношение концентраций атомов  $Cl$  и  $H$ . Для этого используем принцип квазистационарности по атомам водорода:

$$\frac{d[H]}{dt} = k_1[Cl][H_2] - k_2[H][Cl_2] = 0, \quad \text{откуда} \quad k_1[Cl][H_2] = k_2[H][Cl_2].$$

Таким образом, оказывается, что скорости двух стадий продолжения цепи равны друг другу. Но иначе и быть не может для «конвейерного производства» молекул хлороводорода в результате двух последовательных стадий. Следовательно, во сколько раз константа  $k_2$  больше константы  $k_1$ , во столько же раз концентрация атомов H меньше концентрации атомов Cl.

Оценим отношение концентраций этих двух активных частиц при разных температурах. При условии равенства концентраций молекулярного хлора и водорода и одинаковых предэкспоненциальных множителей для двух рассматриваемых реакций из равенства  $k_1[\text{Cl}][\text{H}_2] = k_2[\text{H}][\text{Cl}_2]$  получаем  $[\text{Cl}]/[\text{H}] = k_2/k_1 = \exp(E_{a1} - E_{a2})/(RT) = \exp(2170/T)$ . При 20°C (293 K) получаем для отношения концентраций 1620, а при температуре 300°C (573 K) это отношение равно 44. Таким образом, вероятность рекомбинации Cl + Cl намного выше вероятности других реакций обрыва, особенно при невысоких температурах.

Напомним, что в газовой фазе молекула Cl<sub>2</sub> не может образоваться при столкновении двух атомов хлора. Происходит это потому, что в ходе сильно экзотермической реакции Cl + Cl → Cl<sub>2</sub> выделяется полностью энергия разрыва связи в молекуле хлора (240 кДж/моль), и эта энергия целиком остается в молекуле Cl<sub>2</sub> в виде энергии колебания атомов. Кроме того, до столкновения два атома хлора имели какой-то запас кинетической энергии взаимного сближения, и этот запас «приплюсовался» к энергии разрыва связи. В результате общий запас энергии в этой молекуле будет больше энергии ее диссоциации на атомы, так что вновь образовавшаяся молекула хлора будет «жить» очень недолго — примерно 10<sup>-13</sup> с — это время одного колебания атомов в молекуле. Через этот ничтожно малый промежуток времени эфемерная молекула хлора снова распадется на атомы, которые разлетятся в разные стороны с той же скоростью, что и прилетели навстречу друг другу — так же, как разлетаются столкнувшиеся бильiardные шары. Но если в момент столкновения двух атомов хлора рядом окажется любая другая частица (например, молекула H<sub>2</sub> или Cl<sub>2</sub> или инертного газа — если реакцию проводят в его присутствии), то эта третья частица сможет «забрать» избыток энергии у вновь образовавшейся молекулы хлора, которая таким образом стабилизируется. Это справедливо для всех реакций образования молекул из атомов в газовой фазе, но для простоты мы будем записывать реакцию обрыва в виде Cl + Cl → Cl<sub>2</sub>.

Если теперь записать условие квазистационарности для атомов хлора:  $d[\text{Cl}]/dt = 2I_0 - k_1[\text{Cl}][\text{H}_2] + k_2[\text{H}][\text{Cl}_2] - 2k_{\text{обр}}[\text{Cl}]^2 = 0$ , то с учетом равенства второго и третьего члена получаем:  $I_0 = k_{\text{обр}}[\text{Cl}]^2$ . Этот результат можно было предвидеть заранее: он подтверждает факт, что скорость инициирования равна скорости обрыва цепей. Последнее равен-

ство позволяет выразить неизвестную величину — концентрацию атомов хлора через известную — скорость инициирования:  $[Cl] = \sqrt{I_0/k_{обр}}$ .

Скорость реакции определим по скорости накопления продукта HCl. Она равна сумме скоростей продолжения цепи или удвоенной скорости одной из этих стадий:  $w_{реак} = 2k_1[Cl][H_2] = 2k_1\sqrt{I_0/k_{обр}}[H_2]$ .

Итак, при фотохимическом инициировании и квадратичном обрыве цепей реакция имеет первый порядок по водороду и нулевой — по хлору, т. е. вообще не зависит от концентрации хлора в реакторе. Этот результат не покажется таким странным, если вспомнить, что число атомов хлора, образующихся каждую секунду, а следовательно, и стационарная концентрация этих атомов, зависит только от интенсивности поглощаемого смесью света (напомним, что свет в ближней УФ-области поглощается только хлором и не поглощается водородом). А по условию задачи эта интенсивность не меняется в ходе реакции. Это возможно в тех случаях, когда интенсивность света невелика и он полностью поглощается в реакционном сосуде.

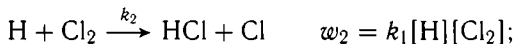
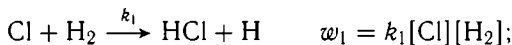
В случае линейного обрыва ( $Cl \xrightarrow{k_{обр}}$  неактивная частица) из равенства скоростей инициирования и обрыва получаем:  $[Cl] = I_0/k_{обр}$ . Скорость реакции задается уравнением  $w_{реак} = 2k_1[Cl][H_2] = 2I_0/k_{обр}[H_2]$ . Порядки по реагентам остались прежние. Но зависимость от интенсивности света другая: если при линейном обрыве увеличить интенсивность поглощенного света в 10 раз, то скорость реакции также возрастет в 10 раз, тогда как при квадратичном обрыве она увеличится только немногим более чем в три раза.

Линейный обрыв по атомам хлора (когда скорость обрыва цепей линейно зависит от концентрации этих атомов) может осуществляться путем адсорбции атомов хлора на стенках реакционного сосуда (при низких давлениях). Или же если в реакторе есть молекулы, способные захватывать атомы хлора и превращать их в неактивные молекулы. Примером такого вещества (ингибитора) может служить монооксид азота:  $NO + Cl \rightarrow NOCl$ . Введение ингибитора в систему, в которой идет цепная реакция, резко увеличивает скорость стадии обрыва цепей и реакция сильно замедляется или вовсе прекращается. Так как концентрации активных частиц в ходе цепных реакций, как правило, очень малы, достаточно ввести в систему очень мало ингибитора, чтобы остановить цепную реакцию. Ингибиторы часто специально добавляют в разные вещества, чтобы предотвратить нежелательные или преждевременные цепные процессы. Например, их добавляют к растворам пероксида водорода для их стабилизации; вводят в органические вещества — мономеры, чтобы реакция полимеризации не началась раньше времени, например, при транспортировке. Ингибиторы содержатся и в живых организмах — они подавляют различные вредные цепные реакции окис-

ления в клетках тканей; эти вредные реакции могут инициироваться, например, радиоактивным излучением.

**Пример 4.** Кинетика темновой реакции водорода с хлором. Совсем другие зависимости наблюдаются в случае термического инициирования. Сильно ли нужно греть смесь газов, что пошла реакция? Нагрем литровый сосуд с равными объемами водорода и хлора до  $300^\circ\text{C}$  (при атмосферном давлении). Концентрация хлора в этом сосуде будет около  $0,02$  моль/л или  $1,2 \cdot 10^{22}$  молекул. Хлор распадается на атомы по уравнению первого порядка с энергией активации  $242$  кДж/моль (это энергия разрыва связи  $\text{Cl}-\text{Cl}$ ). Константу скорости для реакции инициирования первого порядка рассчитаем по уравнению Аррениуса:  $k = 10^{13} \exp[-242000/(8,31 \cdot 573)] = 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ , т. е. скорость распада хлора равна  $1,2 \cdot 10^{13}$  молекул/с, а скорость образования атомов хлора равна  $2,4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . При максимальной длине цепи, порядка  $10^6$ , исходные вещества будут исчезать со скоростью около  $5 \cdot 10^{19}$  молекул в секунду. То есть при этой температуре реакция пойдет достаточно быстро: за первую же минуту израсходуется около четверти исходных веществ. Если же увеличить температуру до  $400^\circ\text{C}$ , то скорость реакции инициирования, в соответствии с уравнением Аррениуса, возрастет почти на три порядка. При этой температуре реакция пойдет так быстро, что приведет к взрыву, если теплоотвод окажется недостаточным или же если не разбавить сильно исходную смесь инертным газом.

Нетрудно вывести кинетические уравнения для скорости реакции в случае термического инициирования. Запишем схему реакции и выражения для скорости элементарных стадий:



Скорости реакций инициирования и обрыва равны:  $2k_{\text{иниц}}[\text{Cl}_2] = 2k_{\text{обр}}[\text{Cl}]^2$ ,  $[\text{Cl}] = (k_{\text{иниц}}/k_{\text{обр}})^{1/2}[\text{Cl}_2]^{1/2}$ . Теперь скорость реакции описывается уравнением  $\omega_{\text{реак}} = 2k_1[\text{Cl}][\text{H}_2] = 2k_1(k_{\text{иниц}}/k_{\text{обр}})^{1/2}[\text{Cl}_2]^{1/2}[\text{H}_2]$ , т. е. реакция имеет первый порядок по водороду и половинный — по хлору.

Итак, если реализуется указанный механизм цепной реакции водорода с хлором (термическое инициирование, квадратичный обрыв цепей), экспериментально должно быть получено следующее уравнение скорости:  $\omega = k_{\text{эфф}}[\text{Cl}_2]^{1/2}[\text{H}_2]$ . При этом эффективная («эксперимен-

тальная») константа скорости будет представлять собой комбинацию констант скорости элементарных стадий реакции, как это видно из выведенного теоретически уравнения скорости. В данном случае полученный экспериментально дробный порядок по одному из реагентов (хлору) сразу наводит на мысль, что эта реакция не элементарная.

Проведем, наконец, ту же реакцию водорода с хлором в других условиях, а именно — при низких давлениях реагентов в сосуде небольшого диаметра (узкая длинная трубка). Если длина свободного пробега молекул и атомов при этом станет сравнима с диаметром трубки, то обрыв цепей теперь будет происходить преимущественно путем «прилипания» активных частиц — атомов хлора и водорода к стенке сосуда, тогда как рекомбинация двух атомов хлора в объеме сосуда окажется маловероятным событием (вспомним, что для этого события необходима встреча сразу трех частиц, поэтому скорость реакции рекомбинации очень быстро уменьшается с понижением давления в сосуде).

А каково будет уравнение скорости в случае термического инициирования и линейного обрыва цепей? Из равенства  $2k_{\text{иниц}}[\text{Cl}_2] = k_{\text{обр}}[\text{Cl}]$  получаем, что  $[\text{Cl}] = (2k_{\text{иниц}}/k_{\text{обр}})[\text{Cl}_2]$ . В этом случае скорость реакции описывается уравнением

$$\omega_{\text{реак}} = 2k_1[\text{Cl}][\text{H}_2] = \frac{4k_1k_{\text{иниц}}}{k_{\text{обр}}}[\text{Cl}_2][\text{H}_2] = k_{\text{эфф}}[\text{Cl}_2][\text{H}_2].$$

Оказывается, что при этом механизме реакция имеет первый порядок по водороду и первый по хлору. Здесь также эффективная константа скорости является комбинацией трех констант скорости элементарных стадий реакции. Однако экспериментатор может и не знать об этом, если ему не известен механизм реакции. То есть он не сможет определить, является ли полученная им константа скорости элементарной, или «эффективной». И неопытный химик, изучив зависимость скорости темновой реакции в случае линейного обрыва (низкие давления, присутствие обрывающих цепь ингибиторов) и получив зависимость  $\omega_{\text{реак}} = k_{\text{эсп}}[\text{Cl}_2][\text{H}_2]$  мог бы сделать вывод, что это простая реакция второго порядка, идущая в одну стадию!

На практике встречаются и другие случаи, когда по виду экспериментально полученного «простого» уравнения скорости нельзя сказать ничего определенного о ее механизме. При этом не исключено, что можно придумать несколько механизмов (не обязательно цепных), которые приведут к «простому» уравнению скорости. Это — обычное явление в химической кинетике, сильно осложняющее жизнь исследователя (но зато и делающее ее очень интересной): оказывается, что данному механизму сложной реакции соответствует одно-единственное уравнение скорости, а вот обратное неверно — данному экспериментально по-

лученному уравнению скорости может соответствовать несколько различных механизмов. Именно такая ситуация и была в случае реакции водорода с иодом: простота получаемого экспериментально уравнения скорости в течение многих десятилетий вводила исследователей в заблуждение относительно ее истинного механизма.

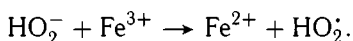
Выяснение истинного механизма реакции — сложная задача, решению которой и посвящены основные усилия специалистов в области химической кинетики. Для решения этой задачи используются и компьютерные расчеты, и экспериментальные данные о короткоживущих активных частицах — атомах, ионах и т. д., об их концентрации, свойствах, реакционной способности. Эти знания помогают управлять химическими процессами.

На примере реакции водорода с хлором можно продемонстрировать, как цепной механизм фактически помогает реакции преодолевать барьер. Как это происходит? Стадия инициирования требует большой энергии активации: чтобы разорвать химическую связь  $\text{Cl}-\text{Cl}$  требуется большая энергия (242 кДж/моль). Но тут в дело вступают стадии продолжения цепи, что позволяет каждому атому хлора быстро «переработать» множество молекул исходных веществ, превратив их в продукт реакции — хлороводород. Эти стадии осуществляются очень быстро, потому что имеют очень низкую энергию активации. Фактически это ускорение реакции эквивалентно увеличению доли «энергичных» молекул в нецепной реакции. Поэтому цепная реакция может идти при значительно более низкой температуре, чем гипотетическая элементарная реакция водорода с хлором. Если же инициирование идет под действием света, реакция может очень быстро (вплоть до взрыва) идти и при комнатной, и при более низкой температуре.

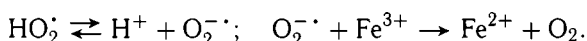
Цепные реакции могут идти не только в газовой фазе, но и в растворах. Примером может служить реакция окисления сульфита до сульфата кислородом  $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ , разложение пероксида водорода  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  и др. Механизмы этих реакций оказались сложнее, чем в случае водорода с хлором. Например, разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$  катализируется ионами металлов переменной валентности (в качестве катализатора может выступать также содержащийся в крови фермент каталаза). Так, при внесении в разбавленный раствор ионов железа (разложение концентрированного раствора происходит со взрывом) идет цепная реакция с выделением кислорода. При переносе электрона от восстановителя (ион железа  $\text{Fe}^{2+}$ ) к окислителю (молекула пероксида) образуется ион трехвалентного железа и анион-радикал пероксида:  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^3 + [\text{H}_2\text{O}_2]^- \cdot$  (точкой обозначен неспаренный электрон, перенесенный от иона железа, а квадратные скобки в данном случае указывают на нестабильность этой частицы). Анион-

радикал очень быстро (практически мгновенно) распадается на анион и радикал:  $[\text{H}_2\text{O}_2]^{-\cdot} \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}^\cdot$ . Реакционноспособный радикал  $\text{OH}^\cdot$  отрывает атом водорода от молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; при этом получается молекула воды и гидропероксидный радикал  $\text{HO}_2^\cdot$ :  $\text{OH}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\cdot$  (на этой стадии образуется один из продуктов — вода).

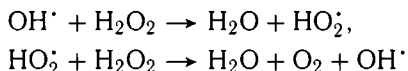
Гидропероксидный радикал отбирает электрон (окисляет) ионы железа  $\text{Fe}^{2+}$ :  $\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{HO}_2^-$ , а этот гидропероксидный анион способен восстанавливать ионы железа  $\text{Fe}^{3+}$ :



Если бы шли только последние две реакции, в системе не происходило бы никаких изменений. Однако гидропероксидный радикал в водном растворе способен обратимо диссоциировать с образованием сильного восстановителя — анион-радикала кислорода, который быстро восстанавливает ионы  $\text{Fe}^{3+}$ :



Так получается второй продукт реакции — кислород. В отсутствие ионов металлов, например, под действием излучений, также может идти цепная реакция



(последняя реакция идет в несколько стадий). Сумма этих двух реакций дает  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ .

Важнейшая характеристика цепной реакции — длина цепи, т. е. количество повторяющихся реакций (звеньев цепи) от появления активного центра до его гибели. (Кстати, в полимерах эти звенья становятся не виртуальными, а реальными!). Чтобы определить длину цепи, нужно разделить скорость исчезновения исходных веществ (или скорость накопления продуктов реакции) на скорость инициирования (или на равную ей скорость обрыва цепи). Скорость реакции определяется с помощью обычных физико-химических методов. Например, если реакция идет в газовой фазе — по изменению давления (конечно, если число молекул продуктов не равно числу молекул исходных веществ), или же спектральным методом, по изменению интенсивности поглощения света каким-либо участником реакции.

Скорость инициирования в случае фотохимической реакции можно определить по числу квантов света, поглощенных реагирующей системой в единицу времени. Для этого можно, например, заполнить реакционный сосуд специально подобранным веществом — актинометром, который поглощает свет в той же области, что и реагенты, при-

чем фотохимическое превращение актинометра должно быть известно. Актинометры бывают газовые и жидкостные. Примером жидкостного актинометра является бледно-зеленый водный раствор ферриоксалата калия  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ , при освещении которого в спектральном диапазоне 250–480 нм происходит восстановление 3-валентного железа в 2-валентное с квантовым выходом около 1 (он немного зависит от длины волны света). Продукт восстановления дает интенсивно окрашенный красный комплекс с органическим реагентом — фенантролином. Из оптического поглощения этого комплекса легко определить, сколько молекул исходного ферриоксалата подверглось превращению и, следовательно, найти интенсивность поглощенного в реакторе света. Конечно, для подобных измерений требуется свет, более или менее близкий к монохроматическому, чтобы он полностью поглощался и реагирующей системой, и актинометром.

В случае темновых реакций скорость инициирования в ряде случаев можно рассчитать (как это сделано выше на примере термической диссоциации хлора). Другой, весьма распространенный, способ — ввести в реагирующую систему известное количество молекул ингибитора, которые, реагируя с образовавшимися активными частицами, обрывают цепи и таким образом не дают реакции идти. Если реакция инициирования продолжается с постоянной скоростью, то в присутствии ингибитора после полного его расходования цепная реакция возобновится с прежней скоростью, которую она имела до введения ингибитора. Зная время, за которое израсходовалось известное количество ингибитора, легко рассчитать скорость реакции обрыва цепей, которая равна скорости реакции инициирования. Продемонстрируем это на следующем примере.

**Пример 5.** При изучении цепного разложения пероксида водорода  $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$  в присутствии марганцевого катализатора измеряли начальную скорость реакции по скорости выделения кислорода (пузырьки кислорода собирали в наполненную водой бюретку с делениями). Кислород выделялся с начальной скоростью 12 мл/мин (при 20 °С и давлении 740 мм) или, после пересчета,  $4,9 \cdot 10^{-4}$  моль/(л · мин). Когда в раствор ввели ингибитор гидрохинон ( $5 \cdot 10^{-6}$  моль/л), выделение кислорода прекратилось, но через 10 мин возобновилось с прежней скоростью. По этим данным можно найти длину цепи, учитывая, что одна молекула гидрохинона может оборвать две цепи (поэтому эффективная концентрация ингибитора равна  $10^{-5}$  моль/л).

Скорость обрыва можно узнать, разделив концентрацию ингибитора на время его действия (время индукции  $\tau$ ); она равна  $10^{-6}$  моль/(л · мин). Длину цепи получаем, разделив скорость реакции на скорость обрыва цепей:  $\nu = 4,9 \cdot 10^{-4} / 10^{-6} = 490$ .

**Пример 6.** При благоприятных условиях длина цепи в реакции водорода с хлором может достигнуть  $10^6$ . Попробуем оценить время развития одной такой цепи при комнатной температуре и атмосферном давлении. Вероятность реакции  $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$  равна

$$\alpha = \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{23000}{8,3 \cdot 293}\right) \approx 8 \cdot 10^{-5}.$$

Чтобы атом хлора прореагировал, потребуется  $1/\alpha \approx 10^4$  столкновений. Атомы водорода намного активнее, реакция  $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$  требует намного меньшей энергии активации, поэтому идет намного быстрее. То есть атому водорода, чтобы прореагировать, достаточно всего двух десятков столкновений с молекулами хлора. Следовательно, в среднем на две следующих друг за другом реакции продолжения цепи нужно около 10 тысяч столкновений. Вспомним, что при комнатной температуре и атмосферном давлении каждая молекула испытывает порядка  $10^9$  столкновений в секунду, т.е. на одно столкновение у нее уходит около 1 нс. Поэтому, также в среднем, на осуществление двух реакций ( $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$  и  $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$ ) уйдет  $10^{-9} \cdot 10^4 = 10^{-5}$  с. А при длине цепи  $\nu = 10^6$  на всю цепочку, от инициирования до обрыва, уйдет примерно 10 с.

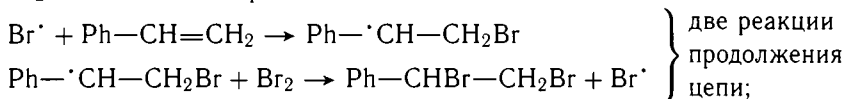
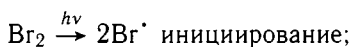
**Пример 7.** Изменяя интенсивность света фотохимической цепной реакции, можно различить линейный и квадратичный обрыв цепей, если измерять длину цепи. Действительно, скорость инициирования прямо пропорциональна интенсивности света  $I_0$ , поглощенной системой. Скорость реакции пропорциональна концентрации свободных радикалов в системе  $[\text{R}]$ . А длина цепи определяется отношением скорости реакции к скорости инициирования, которая равна скорости обрыва цепей. Получаем, что при линейном обрыве длина цепи не зависит от интенсивности света, а при квадратичном — обратно пропорциональна корню квадратному из  $I_0$ .

**Пример 8.** Представьте себе, что вы инженер, разрабатывающий новую модель спектрофотометра. Прибор, в числе прочего, должен «уметь» регистрировать кинетику химических реакций — по изменению интенсивности света с данной длиной волны, прошедшего через кювету с изучаемым раствором. Если эта интенсивность будет слишком мала, детектор (фотоумножитель), придется делать особо чувствительным, что сильно увеличит стоимость прибора. Можно поставить простой и недорогой детектор, но он сможет измерять лишь большие интенсивности, и тогда падающий на кювету свет может вмешиваться в ход реакции (фотолиз вещества). Вам надо выбрать оптимальное решение.

Требование химиков: прибор не должен мешать измерению кинетики темновой реакции, даже если она цепная (например, реакция бромирования алкенов). Это значит, что скорость фотохимической реакции должна быть по крайней мере в 100 раз меньше начальной скорости темновой реакции.

Реакция бромирования алкенов может быть как темновой, так и фотохимической, причем стадии продолжения и обрыва цепей в обоих случаях одинаковы (механизм генерации атомов  $\text{Br}^{\cdot}$  при темновом иницировании не вполне ясен). За темновой реакцией следят по бром у в максимуме его поглощения при  $\lambda = 450 \text{ нм}$ ,  $\epsilon = 300 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$  при начальном оптическом поглощении  $A = 2,00$ ; при  $20^\circ\text{C}$  длина цепи равна 1000; при большом избытке алкена реакция имеет 1-й порядок по бром у со временем полупревращения  $t_{1/2} = 15 \text{ мин}$ ; объем раствора в кювете 3 мл, ее толщина 1 см.

Фотохимическая реакция бромирования имеет следующий механизм (на примере стирола):



$2\text{Br}^{\cdot} \rightarrow \text{Br}_2$  реакция обрыва цепи; возможны и другие реакции обрыва.

Рассчитаем, какова должна быть максимальная интенсивность падающего на кювету света указанной длины волны (квант/сек), чтобы скорость фотохимической реакции в ней (за счет света прибора) составляла не более 1% от начальной скорости темновой реакции.

Начальная скорость реакции  $w_0 = kC_0$ , где  $k = \ln 2/t_{1/2} = 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , начальная концентрация  $C_0 = 2,00/300 \cdot 1 = 6,67 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ . Тогда начальная скорость реакции  $w_0 = 5,13 \cdot 10^{-6} \text{ моль/(л} \cdot \text{с)}$ , что соответствует уменьшению за 1 секунду количества брома в объеме кюветы на  $5,13 \cdot 10^{-6} \cdot 3 \cdot 10^{-3} = 1,54 \cdot 10^{-8} \text{ моль} = 1,54 \cdot 10^{-8} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 9,3 \cdot 10^{15}$  молекул  $\text{Br}_2$ .

Поскольку реакция цепная, такой скорости исчезновения исходного вещества —  $\text{Br}_2$  соответствует скорость генерирования атомов  $\text{Br}^{\cdot}$  (в темновой реакции)  $9,3 \cdot 10^{12}$ . Следовательно, в фотохимической реакции скорость расходования  $\text{Br}_2$  должна быть не более  $9,3 \cdot 10^{10}$  молекул/с. А так как каждый квант света дает начало двум цепям (см. стадию иницирования), на кювету должно падать в секунду не более  $4,65 \cdot 10^{10}$  квантов.

Так как условие (разница скоростей темновой и фотохимической реакций в 100 раз) произвольное, округляем ответ до  $5 \cdot 10^{10}$  квантов/с.

В течение XX века было открыто множество цепных реакций. По цепному механизму идут реакции окисления органических соединений кислородом, реакции присоединения к непредельным соединениям галогенов (хлора и брома), бромоводорода и других соединений, реакции полимеризации, крекинг углеводородов, другие процессы. Цепные реакции полимеризации интересны тем, что в них стадии продолжения цепи оставляют за собой «реальные цепи» в виде связанных друг с другом остатков мономерных звеньев. В загустевшем и затвердевшем полимере (например, в полистироле или в полиметилметакрилате — «органическом стекле») иногда можно обнаружить концевые свободные радикалы, которым из-за высокой вязкости не удалось прореагировать со свободной молекулой мономера.

А цепные реакции продолжали преподносить исследователям сюрпризы. Вот как вспоминал об этом Николай Николаевич Семенов, основатель и бессменный заведующий кафедрой химической кинетики МГУ (1944–1986), лауреат Нобелевской премии по химии (записано автором).

«Мой учитель Вант-Гофф сетовал на «возмущающие» действия, или «капризы» химических превращений, мешавшие ему извлечь простые законы кинетики из хода большого числа реакций, часто даже невозпроизводимых. В физике, как известно, «капризов» практически нет, в то же время биология полна ими. Химия занимает промежуточное положение: иногда реакция течет нормально, а иногда — сплошные «капризы». Такое положение, пожалуй, хуже всего для ученого. Мы думаем, что цепная теория — это теория «капризов» химического превращения. Она раскрывает причины появления и устанавливает закономерности, управляющие этими «возмущающими» действиями. Цепная теория пока, к сожалению, лишь отчасти избавляет ученых от тяжелых переживаний, вызываемых внезапными, казалось бы, бессмысленными нарушениями нормального хода реакции. Вскрытие причин таких «капризов» делает их мощным средством управления ходом и направлением химических процессов...».

«Капризы», о которых говорил Семенов, оказались связаны с не известным ранее типом цепных реакций. Эта история началась в конце 1924 г. в Ленинградском Физико-техническом институте, в Лаборатории электронной химии. К молодому заведующему лабораторией 28-летнему Семенову пришла выпускница университета Зина Вальта и попросила принять ее в аспирантуру. После долгих раздумий (в трех комнатах лаборатории было тесно) Семенов решил все же принять Вальту; он поручил ей измерить интенсивность свечения при окислении белого фосфора и определить его квантовый выход. Как вспоминал Семенов, тема эта была далека от его чисто физических исследований и не очень его ин-

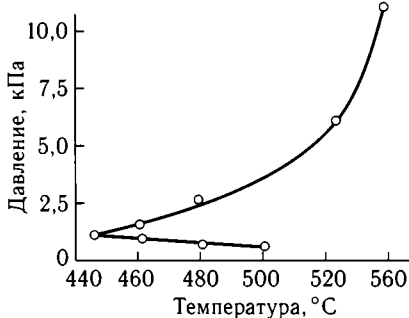
тересовала. Знал бы молодой физик, что это решение обернется спустя три десятилетия Нобелевской премией!

В первых же опытах З. Вальта и ее непосредственный руководитель, впоследствии академик Юлий Борисович Харитон, натолкнулись на совершенно неожиданное явление. Оказалось, что когда кислорода мало, реакция окисления  $4P + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$  вообще не идет. Но стоит давлению кислорода превысить некоторое критическое значение, начинается интенсивное окисление фосфора с испусканием света. До этого считалось, что скорость реакции должна плавно увеличиваться с увеличением концентрации реагентов. Здесь же — резкий переход от полного отсутствия реакции к очень быстрому процессу при ничтожном изменении давления кислорода. Выяснился еще один, совсем уже странный факт: при давлении ниже критического, т. е. в отсутствие реакции достаточно было ввести в сосуд аргон, чтобы произошла яркая вспышка. Получалось, что инертный газ аргон, не способный ни к каким химическим реакциям, делал кислород реакционноспособным! Позже выяснилось, что кислород может полностью терять свою активность не только при снижении, но и при повышении давления выше некоторого критического значения. Этот второй (верхний) предел давления кислорода необычайно сильно зависел от примесей различных веществ. Некоторые из таких примесей делали «пассивный» кислород весьма активным, вызывающим горение фосфора. Такое поведение противоречило всем существовавшим тогда представлениям о механизмах и скоростях химических реакций.

Результаты странных экспериментов, без какой-либо попытки их объяснения, были опубликованы за подписью Харитона и Вальты в июле 1926 г. в немецком *Zeitschrift für Physik*. Последствия были быстры и неутешительны: работа подверглась острой критике со стороны Боденштейна. Он написал, что все результаты по окислению фосфора являются не открытием, а иллюзией и указал даже на ее причину — неправильную конструкцию установки, в которой проводились опыты (при недостаточном давлении кислород не может проникнуть в реакционный сосуд, потому что этому мешают пары фосфора). В заключение своей короткой статьи Боденштейн отмечал, что так называемые «критические» явления неоднократно наблюдались в прошлом для разных реакций, но при проверке каждый раз оказывалось, что все они связаны с различными экспериментальными ошибками.

Возражения были очень серьезны. Однако повторные эксперименты полностью подтвердили наличие критических явлений. Были не только воспроизведены прежние результаты, но и получены новые, не менее интересные. Оказалось, например, что критическое давление кислорода сильно зависит от размеров реакционного сосуда.

Семенов почувствовал, что стоит на пороге открытия. Он понимал, что реакция является цепной, наподобие реакции водорода с хлором. Однако механизм цепной реакции Боденштейна — Нернста никогда не приводил (и не мог приводить) к критическим явлениям. Были поставлены новые эксперименты с другими реакциями. Одновременно в этом направлении начал работать в Англии (в Оксфорде) Сирил Хиншелвуд. В обеих лабораториях критические явления были обнаружены в реакциях горения водорода и ряда других веществ. Оказалось, что в стеклянных термостойких сосудах при температурах 500–600 °С реакция водорода с кислородом не идет вовсе, пока давление не достигает



**Рис. 36.** Полуостров воспламенения для смеси водорода с кислородом

Для этого надо было только быстро напустить эту смесь в реакционный сосуд до давления, превышающего верхний предел, и тогда горение прекращалось. При температуре же ниже 400 °С воспламенение в чистой смеси водорода с кислородом не наблюдалось ни при каких давлениях. Таким образом, и для этой реакции характерны критические явления, в том числе нижний и верхний пределы воспламенения. Область давлений и температур, в которой происходит реакция, получали название полуострова воспламенения (рис. 36).

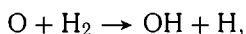
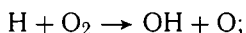
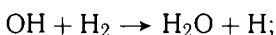
Все эти новые явления были объяснены Семеновым (и независимо Хиншелвудом) в предположении о разветвляющихся цепях. Разветвление цепи означает, что число активных частиц в ходе реакций продолжения цепи увеличивается, даже если прекратить инициирование. Именно для разветвленно-цепных реакций характерны предельные явления, не встречающиеся в реакциях других типов. Эти явления состоят в очень резком изменении скорости реакции (от практического ее отсутствия до взрыва и наоборот) при очень малых изменениях температуры, давления, концентрации реагентов. Наличие верхнего и нижнего пределов по давлению означает, что смеси кислорода с водородом, мета-

3–4 мм рт. ст. Когда давление превышало этот нижний предел, внезапно начиналась быстрая реакция, сопровождающаяся свечением. Повышать давления можно было не только водородно-кислородной смесью. Например, достаточно было добавить к смеси инертный газ, как происходила вспышка! Но самое поразительное явление заключалось в том, что пламя можно было потушить... самой горючей смесью водорода с кислородом!

Для этого надо было только быст-

ном, другими горючими газами взрываются лишь при их определенных соотношениях в смеси. Так, смеси метана с воздухом, в которых могут протекать разветвленно-цепные реакции, способны взрываться лишь в том случае, когда они содержат от 5 до 15% по объему метана. Вот почему так опасны утечки газа: если метана в воздухе окажется больше 5%, взрыв может наступить даже от крошечной искры при включении или выключении света на кухне. В смесях же водорода с воздухом взрывы возможны при содержании водорода от 4 до 75%.

Упрощенный механизм реакции водорода с кислородом реакции таков. Свободные радикалы образуются на стадии инициирования, например, по реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ , которая имеет очень высокую энергию активации. Поэтому при обычных условиях смеси водорода с кислородом могут сохраняться годами без всяких изменений. Но стоит повысить температуру, ввести катализатор, облегчающий инициирование, или подвергнуть смесь воздействию электрического разряда (исkra) или открытого пламени (мощный источник свободных радикалов), как немедленно последует цепочка очень быстрых реакций с малой энергией активации:



в результате которых вместо одной активной частицы — радикала OH появляются сразу три: два гидроксильных радикала OH и один атом водорода H. Обрыв цепей может идти с участием различных активных частиц.

Число активных центров стремительно нарастает (цепи разветвляются), и если скорость обрыва цепей недостаточно велика, реакция очень быстро переходит во взрывной режим (при небольшом давлении вместо взрыва наблюдается вспышка). Такие реакции, идущие с увеличением числа активных частиц, называли разветвленно-цепными. По своему характеру они весьма напоминают процессы, не имеющие никакого отношения к химии, например, ядерный взрыв, финансовые пирамиды или распространение сплетен.

Важно отметить, что лавина разветвленно-цепной реакции очень быстро заканчивается: спустя доли секунды после ее начала для продолжения разветвленно-цепной реакции уже не хватает исходных веществ — они все превратились в продукты реакции.

Полный механизм реакции водорода с кислородом сложен и включает множество стадий. Вот что писал об этой реакции английский химик Бэйли:

Уравнение реакции кислорода с водородом — первое уравнение, с которым знакомится большинство начинающих изучать химию. Реакция эта кажется им вначале необычайно простой. Но даже и не новички в химии бывают несколько поражены, увидев книгу в сотню страниц под названием «Реакция кислорода с водородом». Бэйли имел в виду книгу Hinshelwood C. N. and Williamson A. T. «The Reaction Between Hydrogen and Oxygen» объемом 108 страниц, опубликованную в Оксфорде в 1934 г. (в том же году была опубликована книга Н. Н. Семенова «Цепные реакции»). В 1949 г. была опубликована монография А. Б. Налбандяна и В. В. Воеводского «Механизм окисления и горения водорода» объемом уже 180 страниц. За прошедшие десятилетия химики узнали о реакции водорода с кислородом много подробностей. Например, с помощью метода ЭПР в реакционной смеси обнаружили большие концентрации свободных атомов водорода и гидроксильных радикалов. Эта реакция долгие годы была моделью для изучения подобных процессов.

Семенов и Хиншелвуд объяснили необычные характеристики разветвленно-цепных реакций следующим образом. При низких давлениях большинство активных частиц — атомов, свободных радикалов, не успев столкнуться со многими молекулами реагентов и «размножиться», долетают до стенки реакционного сосуда и «погибают» на них — цепи обрываются. Чем меньше диаметр колбы, тем больше у радикалов шансов достичь ее стенок. Вот откуда зависимость от размеров сосуда! С повышением давления шансов столкнуться с молекулами реагентов для радикалов становится больше, чем шансов достичь стенки — возникает лавина реакций. Это объясняет существование нижнего предела по давлению. Молекулы инертного газа, по меткому выражению Семенова, «путаясь в ногах» у активной частицы, замедляют ее движение к стенке; так объясняется удивительное влияние аргона на величину критического давления.

Когда же достигается верхний предел по давлению, цепи снова обрываются быстрее, чем происходит их разветвление; однако причина обрыва цепей здесь иная — активные радикалы исчезают в результате рекомбинации в объеме сосуда (скорость этой по сути тримолекулярной реакции очень быстро увеличивается с ростом давления). Таким образом, все экспериментальные факты получили логичное объяснение в рамках теории разветвленной цепной реакции. Вскоре Боденштейн написал Семенову, что как ни удивительны его результаты, больше нельзя в них сомневаться, — и предложил в дальнейшем печататься в *Zeitschrift für physikalische Chemie* («Журнале физической химии»). Это было первое международное признание. А в 1956 г. Н. Н. Семенов и С. Хиншелвуд получили Нобелевскую премию «За исследования меха-

низма химических реакций». Это был первый (и пока последний) случай присуждения Нобелевской премии по химии отечественному ученому...

**Пример 9.** Наличие критических явлений в разветвлено-цепных реакциях можно пояснить на следующей упрощенной математической модели.

1. На стадии иницирования образуются свободные радикалы  $R$  со скоростью  $w_{\text{иниц}}$ .

2. На стадии продолжения цепи радикал  $R$  дает продукт  $P$  и новый активный центр (радикал) с константой скорости  $k$ .

3. На стадии разветвления радикал  $R$  (тот же или другой) дает  $\alpha$  новых радикалов, где  $\alpha > 1$  с константой скорости  $k_{\text{разв}}$ .

4. На стадии обрыва цепи радикалы гибнут с константой  $k_{\text{обр}}$ .

Скорость реакции напрямую зависит от концентрации активных центров  $R$ . В разветвлено-цепных реакциях концентрация активных центров может быстро увеличиваться со временем, поэтому в общем случае для этой концентрации нельзя использовать принцип квазистационарности. Запишем уравнение для изменения со временем концентрации радикалов в системе в предположении о линейном обрыве цепей и образовании  $\alpha$  радикалов из одного:

$$\begin{aligned} \frac{d[R]}{dt} &= w_{\text{иниц}} + k_{\text{разв}}(\alpha - 1)[R] - k_{\text{обр}}[R] = \\ &= w_{\text{иниц}} + [k_{\text{разв}}(\alpha - 1) - k_{\text{обр}}][R] = w_{\text{иниц}} + \varphi[R], \end{aligned}$$

где величина  $\varphi = k_{\text{разв}}(\alpha - 1) - k_{\text{обр}}$  называется фактором автоускорения. Видно, что эта величина может быть как положительной, так и отрицательной. Например, если  $\alpha = 2$ , т. е. из одного активного центра получаются два, все зависит от соотношения двух констант разветвления и обрыва цепей.

В случае  $\varphi = k_{\text{разв}}(\alpha - 1) - k_{\text{обр}} < 0$  для изменения концентрации радикалов запишем кинетическое уравнение в виде  $d[R]/dt = w_{\text{иниц}} - |\varphi|[R]$ . Интегрирование этого уравнения при начальных условиях  $[R] = 0$  при  $t = 0$  дает решение в виде  $[R] = (w_{\text{иниц}}/|\varphi|)[1 - \exp(-|\varphi|t)]$ . С течением времени, т. е. с ростом величины  $t$ , экспоненциальным членом в этом уравнении рано или поздно можно будет пренебречь (очень часто это происходит уже вскоре после начала реакции). Тогда решение сильно упрощается:  $[R] = w_{\text{иниц}}/|\varphi|$ . То есть концентрация радикалов со временем не меняется. Это значит, что при таком соотношении констант можно применить метод квазистационарных концентраций:  $d[R]/dt = w_{\text{иниц}} - |\varphi|[R] = 0$ , откуда получаем только что выведенное уравнение. Следовательно, если обрыв цепей (гибель радикалов) происходит быстрее, чем их размножение, разветвленно-цепная реакция идет с постоянной скоростью. Аналогом может служить работа ядерного ре-

актора на АЭС. Для обрыва цепей там используются регулирующие (управляющие) стержни, в состав которых входят вещества — поглотители нейтронов (кадмий, гафний, бор).

В случае, если разветвления происходят быстрее, чем обрыв, т. е.  $\varphi > 0$ , решение дифференциального уравнения  $d[R]/dt = w_{\text{иниц}} + \varphi[R]$  будет другим, а именно:  $[R] = (w_{\text{иниц}}/\varphi)[\exp(\varphi t) - 1]$ . Экспоненциальный член быстро растет со временем, так что единицей можно по сравнению с ним пренебречь. Тогда  $[R] = (w_{\text{иниц}}/\varphi)e^{\varphi t}$ . В этом случае концентрация радикалов, а с ней и скорость реакции, растут со временем. Если  $\varphi \gg 0$  наблюдается лавинообразный рост и происходит вспышка или взрыв. (В модели деления ядер нейтронами этому соответствует ядерный взрыв.)

**Пример 10.** Этот пример наглядно показывает, как одни и те же математические законы действуют в совершенно разных областях. Рассмотрим очередь в столовую большого химического НИИ в обеденный перерыв. В институте у людей много знакомых. Поэтому, подойдя к очереди в кассу, они часто не становятся в ее хвост (особенно если очередь длинная, а эксперимент продолжить хочется побыстрее), а ищут знакомого поближе к кассе. Понятно, что вероятность найти его тем выше, чем длиннее очередь.

Скорость движения к кассе в очереди  $N$ -го ее члена можно записать как

$$w = -\frac{dN}{dt} = k_k - k_n - k_{\text{зн}}N,$$

где  $k_k$  — константа, учитывающая скорость работы кассирши (или раздатчицы блюд),  $k_{\text{зн}}$  — константа знакомств (член  $-k_{\text{зн}}N$  соответствует уменьшению скорости за счет тех, кто ищет в очереди знакомых; вероятность найти знакомого пропорциональна длине очереди). Наконец, константа  $k_n$  учитывает тех нахалов, которые сразу становятся впереди всех. Интегрируя это дифференциальное уравнение, получаем зависимость длины очереди от времени:

$$N = \frac{k_k - k_n}{k_{\text{зн}}} - \left( \frac{k_k - k_n}{k_{\text{зн}}} - N_0 \right) \exp(k_{\text{зн}} t),$$

где  $N_0$  — исходное число людей в очереди при  $t = 0$ . Эти два уравнения являются аналогом кинетических уравнений для цепных разветвленных реакций. Это означает, что существуют «критические условия», при которых рост очереди идет со взрывной скоростью.

Соответствующие «кинетические кривые» приведены на рис. 37. Если никто не пристраивается к знакомым (например, в супермаркете, где вероятность найти знакомого в очереди практически отсутствует и  $k_{\text{зн}} = 0$ ), человек будет двигаться в очереди равномерно со скоростью

$w = k_k - k_n$  (прямая 1). Время стояния в очереди при таком условии легко определить, зная скорость ее движения и длину. Если же очередь выстроилась в учреждении, где много знакомых, то процесс будет определяться соотношением величин  $N_0$  и  $(k_k - k_n)/k_{3н}$ . При  $(k_k - k_n)/k_{3н} > N_0$  человек движется вперед с возрастающей скоростью в соответствии с кривой 2: чем ближе к кассе, тем меньше шансов, что впереди кто-то пристроится без очереди. Чтобы узнать время, затраченное на прохождение пути до кассы, надо в уравнение для  $N$  подставить  $N=0$  и решить его относительно  $t$ :

$$t = \frac{1}{k_{3н}} \ln \frac{k_k - k_n}{k_k - k_n - k_{3н} N_0}.$$

При  $(k_k - k_n)/k_{3н} < N_0$  стоящий в такой очереди будет, также с возрастающей скоростью, удаляться от кассы (кривая 3), так как кассирша работает медленнее, чем растет очередь благодаря знакомым. В результате такого процесса человек скоро окажется за пределом столовой и здания, в котором находится столовая.

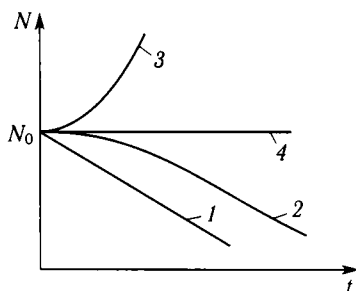
В редко встречающемся случае  $(k_k - k_n)/k_{3н} = N_0$  человек стоит на месте (прямая 4), довольствуясь лишь тем, что для стоящих сзади справедливо предыдущее условие (см. кривую 3) и они один за другим исчезают из поля зрения.

Проверка предложенной теории была проведена в одной из столовых МГУ. Получены следующие значения констант:  $k_k = 2,2 \text{ чел} \cdot \text{мин}^{-1}$ ;  $k_{3н} = 0,1 \text{ мин}^{-1}$ ;  $k_n = 0,2 \text{ чел} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Если в очереди, например, 15 человек, то вы дойдете до кассы за время

$$t = \frac{1}{0,1} \ln \frac{2,2 - 0,2}{2,2 - 0,2 - 0,115} \approx 14 \text{ мин};$$

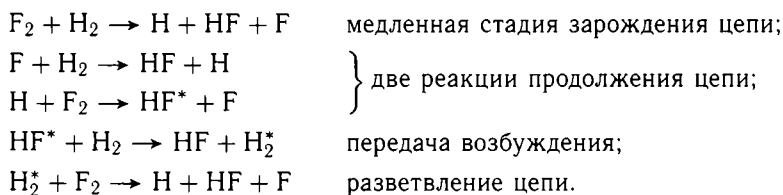
при  $N_0 = 19 \text{ чел}$   $t = 30 \text{ мин}$ . Но уже при  $n_0 = 20 \text{ чел}$  мы встречаемся с явлением, изображенным кривой 4; иными словами, при  $N_0 > 20$  вы никогда не пообедаете. Налицо критическое явление, как в разветвленной цепной реакции.

Теория разветвленно-цепных реакций имеет и другие практические применения. Широкой публике понятие «цепная реакция» стало известно в 1945 г. в связи с работой физиков по получению ядерной энергии, после взрыва первых ядерных бомб. Оказалось, что деление урана, плутония, других расщепляющихся материалов подчиняется тем же закономерностям, что и разветвленно-цепные химические реакции.



**Рис. 37.** Кинетика продвижения человека в очереди при разных условиях

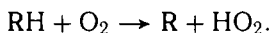
Высказанное в начале XX века Боденштейном и рядом других химиков предположение об «энергетических цепях» не получило тогда экспериментального подтверждения и было на многие десятилетия забыто. Однако в 1963 г. В. И. Веденеев, А. М. Чайкин и А. Е. Шилов обнаружили, что «энергетические разветвления» возможны в некоторых реакциях фторирования ряда соединений. Примером может служить реакция фтора с водородом. В этой реакции на стадии продолжения цепи  $\text{H} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF}^* + \text{F}$  выделяется так много энергии, что образуется «горячая» (возбужденная на высокие колебательные уровни) молекула фтороводорода, которая может вызвать разветвление цепи. Это происходит путем резонансного переноса энергии с этой молекулы на один из колебательных уровней молекулы водорода с той же энергией. А возбужденная молекула водорода уже быстро реагирует с молекулой фтора. Механизм реакции такой:



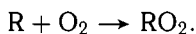
Обрыв цепей происходит на молекулах примесей или на стенках сосуда.

Подобное «энергетическое разветвление» цепи позволило создать химический фтор-водородный лазер, в котором источником возбужденных молекул является энергия химической реакции.

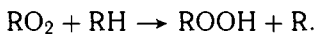
Были открыты также другие типы разветвлено-цепных реакций. Один из них — так называемые реакции с вырожденным разветвлением. Механизм их таков. Как известно, основное состояние молекулы кислорода триплетное, т. е. она представляет собой бирадикал. Поэтому при повышенных температурах возможна реакция инициирования, в которой молекула кислорода отрывает атом водорода от молекулы углеводорода:



Алкильный радикал R намного активнее гидропероксидного  $\text{HO}_2$  и потому именно он участвует в реакции продолжения цепи:

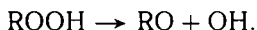


Пероксидный радикал  $\text{RO}_2$  отрывает атом водорода от молекулы исходного алкана:



Последние две реакции и продолжают цепь — без всяких разветвлений. Обрыв цепи происходит в результате реакции  $2\text{RO}_2 \rightarrow \text{продукты}$  (с непростым в ряде случаев механизмом).

Однако гидропероксид (гидроперекись)  $\text{ROOH}$  — вещество со слабой связью  $\text{O—O}$ , которая может рваться, особенно при повышенных температурах:



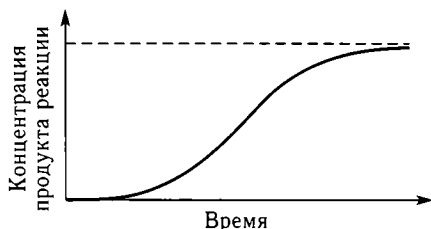
Так из одной молекулы продукта реакции образуются два очень активных радикала, которые в результате реакций  $\text{RO} + \text{RH} \rightarrow \text{ROH} + \text{R}$  и  $\text{OH} + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R}$  дают начало двумя новым цепям.

По мере накопления гидропероксида (в ряде случаев это вещество можно получить в виде основного продукта реакции) растет скорость его распада. В итоге реакция, скорость которой в начале может быть невелика, постепенно самоускоряется. Итог такого ускорения может быть разным. Если фактор самоускорения мал (величина  $\varphi$  бывает порядка  $10^{-5}$ ), исходные вещества исчерпаются скорее, чем цепная реакция перейдет во взрывной режим. Кинетическая кривая накопления продукта при этом выглядит примерно так, как показано на рис. 38.

С ростом  $\varphi$  индукционный начальный период снижается, так что возможно самовоспламенение или взрыв. Именно поэтому нельзя смазывать редукторы кислородных баллонов углеводородными смазками: при высоком давлении кислород слишком быстро реагирует с алканами уже при комнатной температуре, что приводит к взрыву.

В заключение параграфа о цепных реакциях — выдержка из речи академика Н. Н. Семенова при вручении ему Нобелевской премии 11 декабря 1956 г.:

«Эти работы явились результатом упорного труда большого и дружного коллектива сотрудников, многие из которых являются в настоящее время крупными учеными, руководителями отдельных направлений. Несомненно, что именно благодаря коллективности нашего труда, благодаря постоянной взаимной поддержке и в то же время личной инициативе ряда членов нашего коллектива нам удалось достичь тех результатов, которые удостоены здесь такой высокой оценки. В создании этих работ, особенно в период становления новых идей, большую роль играли плодотворные научные дискуссии и дружественное сорев-



**Рис. 38.** Вид кинетической кривой для цепной реакции с вырожденным разветвлением

нование с зарубежными учеными, главным образом с сэром Сирилом Хиншелвудом. Мы на своем опыте могли убедиться, что лишь объединенными усилиями ученых разных стран создаются условия для действительно успешного продвижения науки вперед».

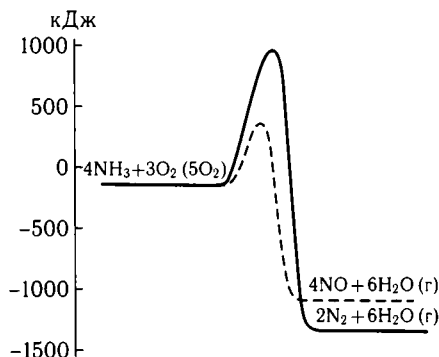
## § 19. КАТАЛИЗ

В предыдущих разделах было рассмотрено влияние на скорость химических реакций температуры и концентрации реагентов. Чтобы выяснить, какие еще факторы влияют на скорость реакций, можно проделать такой опыт. Известно, что аммиак горит в чистом кислороде (на воздухе такая реакция идет с трудом) с образованием азота и паров воды:  $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Реакция идет только при высоких температурах. Нальем на дно тонкостенного химического стакана несколько капель концентрированного раствора аммиака, поставим стакан на железный лист и будем понемногу всыпать в него из железной ложечки предварительно нагретый на газовой горелке или спиртовке зеленый порошок оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . В стакане мы увидим «огненный дождь» из раскаленных частиц оксида хрома (этот опыт особенно эффектно выглядит в затемненном помещении). Известно, что  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  не изменяется ни при действии кислорода, ни при действии аммиака. Почему же это вещество раскалилось? Этому способствовала экзотермическая реакция аммиака с кислородом воздуха, которая шла на поверхности оксида хрома; теплота этой реакции передавалась частицам  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , которые поэтому раскалялись. Если проанализировать продукты этой реакции, то окажется, что кроме азота и паров воды, в них присутствует значительное количество оксидов азота. Значит, реакция шла не совсем так, как при горении аммиака, а, например, по уравнению  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Анализ же оксида хрома показывает, что это вещество не изменилось и его можно вновь использовать для того же опыта.

Вещества, которые способствуют протеканию химических реакций, а сами при этом не расходуются, называются катализаторами. Как можно объяснить действие катализатора? Обратим внимание на два обстоятельства в описанном опыте: во-первых, в присутствии  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  для проведения реакции требовалась более низкая температура, а во-вторых, среди ее продуктов появился оксид азота. Все это означает, что катализатор изменяет механизм реакции и направляет ее по энергетически более выгодному пути с меньшей энергией активации. Это можно выразить с помощью диаграммы, изображенной на рис. 39 (уровень энергии исходных веществ и продуктов реакции с учетом числа молей легко определить, зная теплоты образования всех соединений).



Образно говоря, катализатор действует как опытный проводник, который сопровождает группу туристов, которым нужно попасть из одной горной долины в другую. Он ведет их не через высокий перевал в горах (его преодоление требует много сил и времени и не всем туристам доступен), а по известным ему обходным тропам, двигаясь по которым, можно преодолеть препятствие (гору) значительно легче и быстрее. И хотя общая длина обходного пути может быть намного длиннее, чем прямой путь, выигрыш в силах и времени может оказаться очень большим. Аналогично цепная реакция, идущая путем последовательных бимолекулярных элементарных стадий, осуществляется неизмеримо быстрее, чем прямое взаимодействие молекул реагентов (даже если такое взаимодействие теоретически возможно).



**Рис. 39.** Энергетический профиль некаталитической (—) и каталитической (---) реакции аммиака с кислородом

Правда, по обходному пути можно попасть не совсем туда, куда ведет главный перевал. Но иногда именно это и требуется! Например, нет никакого смысла сжигать аммиак в азот, а вот получать окислением аммиака оксид азота необходимо для последующего получения азотной кислоты. Поэтому и ведутся поиски наиболее эффективных катализаторов, направляющих реакцию аммиака с кислородом именно в «долину» оксида азота. Об этом говорит и одна из последних Нобелевских премий по химии, присужденная за изучение деталей гетерогенных каталитических реакций, т. е. реакций, идущих на поверхности раздела фаз (см. приложение 2). Одна из основных задач, стоявших перед лауреатом, заключалась в выяснении мельчайших подробностей реакции на твердых поверхностях.

Таким образом, катализатор, не расходуясь в реакции, тем не менее, активно в ней участвует. Он образует с реагентами промежуточные соединения, которые затем превращаются в продукты реакции, вновь высвобождая катализатор.

Механизм каталитических реакций обычно довольно сложный и может заметно отличаться от механизма некаталитической реакции; об этом могут свидетельствовать, в частности, разные продукты этих реакций. Так, некаталитическая реакция горения аммиака в кислороде идет по цепному механизму и сопровождается пламенем; в ней участ-

вуют различные свободные радикалы. В присутствии же катализатора сначала происходит адсорбция молекул реагентов к его поверхности с образованием активных частиц, в том числе ионов, которые участвуют в дальнейших реакциях. Образовавшиеся молекулы продуктов не образуют прочных связей с поверхностью и «слетают» с нее — десорбируются, освобождая поверхность для адсорбции новых молекул кислорода и аммиака. Поэтому даже небольшой участок поверхности катализатора может «переработать» множество молекул реагентов. В этом плане наблюдается некоторая аналогия между цепными и каталитическими реакциями. Более того, как для цепных реакций существуют ингибиторы, обрывающие цепи, так и для каталитических реакций существуют так называемые каталитические яды — вещества, которые прочно адсорбируются на поверхности катализатора и делают ее неработоспособной. Иногда достаточно ничтожной примеси такого яда ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$  и др.), чтобы полностью вывести из строя катализатор. Поэтому часто требуется тщательная очистка реагентов перед проведением каталитической реакции. Например, при синтезе аммиака исходные газы — водород и азот очищают методом глубокого охлаждения до температур, при которых примеси вымерзают.

Очевидно, что скорость реакций, идущих на поверхности, зависит при прочих равных условиях от величины этой поверхности. Действительно, хорошо известно, что растертый в порошок мел значительно быстрее растворяется в соляной кислоте, чем равный по массе кусочек мрамора. Железо в виде, например, гвоздя, реагирует с кислородом очень медленно, даже если сильно его нагреть. Если же превратить гвоздь в мелкие опилки, то при сильном нагреве они быстро превращаются в оксиды железа, а при внесении в пламя иногда даже вспыхивают в виде искр. Химическим способом можно получить еще более мелкий порошок железа (его называют пиррофорным). Такой порошок «вспыхивает» на воздухе уже при обычной температуре, если понемногу высыпать его на железный или асбестовый лист.

Обычно этот опыт объясняют увеличением поверхности соприкосновения реагентов и соответственно увеличением скорости реакции. Действительно, у очень мелкого порошка железа поверхность может быть огромной. Так, кубик с ребром 1 см имеет поверхность  $6 \text{ см}^2$ , а если его распилить на кубики с ребром 0,1 см (всего таких кубиков будет 1000), то площадь поверхности одного кубика будет  $0,06 \text{ см}^2$ , а общая площадь всех маленьких кубиков —  $60 \text{ см}^2$ . То есть 10-кратное уменьшение линейного размера приводит к 10-кратному увеличению площади. Если бы удалось распилить кубик на очень мелкие частицы размером 1 мкм ( $10^{-4} \text{ см}$ ), то общая площадь увеличилась бы в 10000 раз и составила уже  $6 \text{ м}^2$  при неизменных объеме и массе вещества. Очень

большую поверхность имеет активный уголь, который весь пронизан мельчайшими каналами и порами. Такой уголь используют, например, для очистки воздуха от вредных примесей в противогазах, воздухоочистителях, фильтрах для очистки воды. Нанесенные на вещества с большой поверхностью катализаторы будут действовать значительно более эффективно.

Однако одним только увеличением поверхности соприкосновения атомов железа и кислорода нельзя объяснить очень высокую скорость окисления пиррофорного железа на воздухе. Действительно, если взять железный лист площадью  $6 \text{ м}^2$ , то скорость образования на всей его поверхности оксидов железа при комнатной температуре будет ничтожной. Значит, дело здесь не только в увеличении поверхности, хотя этот фактор, конечно, тоже очень важен. Необходимо учитывать влияние еще двух факторов. Первый из них нам знаком: он заключается в малой скорости теплоотвода при протекании реакции окисления пиррофорного железа; этот фактор особенно очевиден, если сравнить скорость теплоотвода от железного листа и от железного порошка с той же поверхностью. В первом случае теплота легко уходит в окружающую среду (в глубь железного листа), тогда как во втором случае она в основном идет на нагревание образца (если, конечно, порошок не рассыпан тончайшим слоем на поверхности в несколько квадратных метров). Фактически здесь также мы имеем дело с тепловым взрывом.

Роль теплоотвода в реакции железа с кислородом ярко демонстрирует следующий эффектный эксперимент. В вакуумную камеру помещают стеклянную пластинку толщиной  $0,1 \text{ мм}$  и напыляют на нее тончайшую пленку железа толщиной  $0,15 \text{ мкм}$ . Затем пластинку с железным покрытием выносят на воздух и быстро нагревают. Теплопроводность стекла невелика, поэтому почти вся тепловая энергия, выделяющаяся в ходе реакции, расходуется на нагрев металлической пленки. Это приводит к интересным и необычным последствиям. В пленке образуются микроскопические зародыши продукта реакции железа с кислородом — оксида, которые непрерывно растут. При этом скорость роста вглубь составляет около  $2 \text{ мкм}$  в секунду, а в стороны —  $1 \text{ см}$  в секунду, т. е. в  $5000$  раз быстрее. Пленка фактически сгорает прямо на глазах!

Появление прозрачного тончайшего слоя оксида железа и отражение света от наружной и внутренней его границы приводит к появлению на пластинке интерференционных колец. Из-за разной скорости окисления железа вглубь и вширь пятно оксида железа в ходе реакции получается неравномерным по толщине: в центре оно толще, по краям — тоньше. Каждой толщине пленки соответствует свой цвет, поэтому пятно оксида получается окрашенным в разные цвета. А так как толщина

оксидного пятна на железе в ходе реакции растет, цветные кольца бегут от центра к краям. Обычно фиксируется три — четыре цветных волны, после чего железная пленка полностью переходит в оксид. Иногда такие волны можно видеть и на поверхности сильно накаливаемого стального предмета. Когда его поверхность начинает покрываться тонкой пленкой оксида, возникает явление, которое металлурги называют цветами побежалости: предмет окрашивается попеременно в разные цвета, начиная с бледно-желтого и кончая темно-синим. Похожее явление наблюдается, если на незащищенную обратную поверхность серебряного зеркала (кусочек разбитого сосуда Дьюара) положить кристаллик иода и накрыть прозрачным колпаком, чтобы предотвратить потоки воздуха над кристаллом. На стекле появляются радужные интерференционные полосы в результате «расползания» тяжелых паров иода и их реакции с серебром (образуется тончайшая прозрачная пленка иодида серебра).

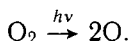
Второй фактор, способствующий ускорению реакции тонкого порошка железа с кислородом, связан с тем, что чем мельче частицы, тем больше в них имеется нарушений правильной кристаллической решетки. Так, атомы железа на поверхности микрокристалликов пиррофорного железа обладают значительно большей реакционной способностью, чем те же атомы на «гладкой» поверхности. Тонкий порошок оксида хрома также является более активным катализатором по сравнению с более крупными частицами того же вещества.

В рассмотренной реакции окисления аммиака твердый оксид хрома катализировал реакцию между газообразными соединениями — аммиаком и кислородом. Известно множество твердых катализаторов, ускоряющих взаимодействие между газообразными и жидкими реагентами. Среди них — металлы и их сплавы, оксиды, сульфиды, соли и их комбинации. Все это — гетерогенные катализаторы. Существует также множество катализаторов, которые находятся в той же фазе, что и реагенты. Такие катализаторы называются гомогенными. Например, растворы пероксида водорода могут разлагаться в присутствии диоксида марганца (гетерогенный катализатор), а также в присутствии очень малых (каталитических) количеств некоторых растворенных веществ, например, ионов тяжелых металлов, играющих роль гомогенного катализатора. Концентрация этих катализаторов может быть столь малой, что с трудом определяется аналитически. Поэтому для того, чтобы растворы пероксида водорода могли сохраняться в течение длительного времени, в них вводят специальные вещества — ингибиторы разложения. Таким образом, рассмотренная ранее цепная реакция разложения пероксида водорода соединяет в себе черты и радикально-цепной, и каталитической реакции.

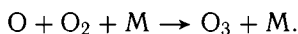
Приведем несколько примеров каталитических реакций.

**Пример 1.** Гомогенный катализ в газофазной реакции разложения озона.

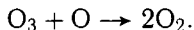
В 1930 г. британский математик и геофизик Сидни Чепмен для объяснения наблюдаемой концентрации озона в стратосфере предложил так называемый «нулевой цикл». В соответствии с этой моделью, под действием жесткого ультрафиолета происходит фотолиз молекул кислорода, которые распадаются на атомы:



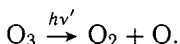
Атомы кислорода, реагируя с молекулами, образуют озон в тримолекулярной реакции:



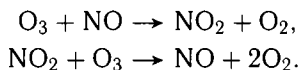
Атомы кислорода могут также реагировать с озоном в бимолекулярной реакции



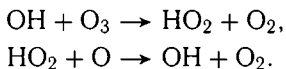
Молекулы озона также подвержены фотолизу под действием более длинноволнового УФ-излучения:



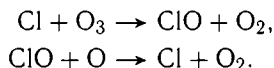
Однако реальная концентрация озона оказалась меньше рассчитанной по этой модели. Поэтому нужно было искать новые каналы распада озона. С этой целью была изучена каталитическая реакция с участием монооксида азота в качестве гомогенного катализатора:



Этот каталитический цикл «снизил» на 25% рассчитанную концентрацию озона, но она еще была выше экспериментальной. В результате дальнейших исследований был предложен новый канал «утечки озона» — каталитический цикл с участием радикала гидроксила, который снизил концентрацию озона еще на 10%:



(в верхних слоях атмосферы много атомарного кислорода). Дальнейшее 5%-е снижение дало учет каталитической реакции с учетом атомов хлора:



Эти каталитические реакции могут быть вредны, так как они разрушают защитный озоновый слой, предохраняющий поверхность Земли

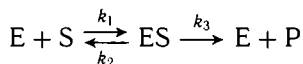
от действия жесткого ультрафиолетового излучения. Соответствующие расчеты дали такой прогноз: концентрация озона будет снижаться в атмосфере (на 25% к 2060 г.), но увеличиваться в приземном слое. Однако данная модель очень чувствительна к значениям отдельных констант скорости. Поэтому их более точному измерению, а также измерению энергии активации этих процессов посвящено много исследований.

**Пример 2.** Как известно, очень эффективно работают биологические катализаторы — ферменты. Благодаря ферментам, в живых организмах при невысоких температурах с большой скоростью протекает множество сложных химических превращений. Ферменты действуют очень специфично, т. е. каждый из них ускоряет только «свою» реакцию. Это очень важно, так как в организме протекает множество реакций, и каждая из них должна идти в нужное время в нужном месте. Не менее важно также, чтобы каждая такая реакция шла строго в определенном направлении и с выходом, близким к 100%. Мечта химиков — создать такие искусственные катализаторы, которые по своим свойствам приближались бы к ферментам. Эффективность фермента как катализатора можно проиллюстрировать данными о разложении пероксида водорода в водном растворе:

Катализатор	Энергия активации, кДж/моль	Относительная скорость реакции при 300 К
Без катализатора	73	1
Платина (гетерогенный катализатор)	48	$2,3 \cdot 10^4$
Ионы железа (гомогенный катализатор)	42	$2,5 \cdot 10^5$
Фермент каталаза	7	$3 \cdot 10^{11}$

Возникает важный для практических целей вопрос: можно ли с помощью катализатора сместить в нужную сторону химическое равновесие и таким способом увеличить выход продукта? Оказывается, нет. Введение катализатора в систему, в которой протекает обратимая реакция, приведет к снижению энергии активации как прямой, так и обратной реакции на одну и ту же величину. Это означает, что катализатор в равной мере ускоряет обе реакции. Таким образом, для обратимых реакций роль катализатора заключается в более быстром достижении равновесия, как это показано пунктиром на рис. 28.

**Пример 3.** В типичной ферментативной реакции



(E — фермент, S — субстрат, P — продукт превращения субстрата) обычно все реакции быстрые. При этом концентрация фермент-субстратного

комплекса ES очень мала, превращается он в продукт быстро, и для реакции можно использовать метод квазистационара:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - (k_2 + k_3)[ES] = 0.$$

Отсюда для квазистационарной концентрации получаем

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_2 + k_3}.$$

Здесь  $[E]$  — концентрация «свободного» (незакомплексованного) фермента, ее легко выразить через общую концентрацию фермента ( $[E]_0$ ):

$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

(часть фермента «ушла» в комплекс; «уходом» в тот же комплекс субстрата можно пренебречь, так как его концентрация всегда значительно выше концентрации фермента).

В итоге для концентрации фермент-субстратного комплекса получаем уравнение

$$[ES] = \frac{k_1([E]_0 - [ES])[S]}{k_2 + k_3},$$

откуда

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k_2 + k_3}.$$

Теперь можно записать уравнение для скорости ферментативной реакции, в котором будут общие концентрации фермента и субстрата:

$$w = k_3[ES] = \frac{k_1k_3[E]_0[S]}{k_1[S] + k_2 + k_3}.$$

Если отношение констант распада комплекса ( $k_2 + k_3$ ) к константе его образования  $k_1$  обозначить как  $K_m$ , то уравнение для скорости реакции упрощается:

$$w = \frac{k_3[E]_0[S]}{[S] + K_m}.$$

Величина  $K_m$  называется константой Михаэлиса–Ментен (она введена в 1913 г.).

Представляет интерес выяснить физический смысл этой константы. Если субстрата очень много (при этом происходит «насыщение» фермента) и  $[S] \gg K_m$ , скорость реакции достигает максимального значения  $w_{\max} = k_3[E]_0$ . С учетом этого, уравнение для скорости ферментативной реакции принимает вид  $w = w_{\max}[S]/([S] + K_m)$ , откуда для константы  $K_m$  получаем выражение  $K_m = [S](w_{\max}/w - 1)$ , поэтому если  $w_{\max}/w = 2$ ,  $K_m = [S]$ . Отсюда следует, что константа Михаэлиса–

Ментен численно равна концентрации субстрата, при которой скорость реакции равна половине максимальной.

**Пример 4.** Как было указано в первой части, для реакции окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  (эта реакция экзотермична) равновесный выход серного ангидрида падает с 98% при  $400^\circ\text{C}$  до 25% при  $800^\circ\text{C}$ . Таким образом, термодинамические расчеты показывают, что для получения максимально возможного выхода необходимо вести реакцию ниже  $400^\circ\text{C}$ . Однако существует такой важный кинетический фактор как время достижения равновесия. Ведь для протекания этой, как и большинства других, химической реакции требуется преодолеть активационный барьер. В данной реакции он настолько высок, что даже при  $600^\circ\text{C}$  реакция идет очень медленно. Так что же лучше — получать  $\text{SO}_3$  с высоким выходом, но очень медленно, или проводить реакцию быстро, но получать мало  $\text{SO}_3$ ? Химикам часто приходится решать такие непростые задачи, и в каждом конкретном случае надо искать свое оптимальное решение проблемы. Но в данном случае есть возможность получать  $\text{SO}_3$  и быстро, и с высоким выходом — для этого надо снизить энергию активации этой реакции.

Возможность для этого есть — нужно подобрать подходящий катализатор. Так на практике и поступают. Еще в 1831 г. был выдан патент на способ окисления сернистого газа кислородом с использованием в качестве катализатора платины, нанесенной на асбест. В дальнейшем были найдены более дешевые, хотя и менее эффективные катализаторы, например, содержащие оксид ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Такие катализаторы позволяют с достаточно высокой скоростью проводить реакцию при  $450^\circ\text{C}$ .

Трудности выбора между высоким выходом целевого продукта и приемлемой скоростью реакции наблюдаются и у такого важного процесса, как синтез аммиака:  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  (прямая реакция экзотермична). В данном случае, к сожалению, даже самые эффективные промышленные катализаторы не позволяют проводить реакцию ниже  $450\text{--}500^\circ\text{C}$ , а при таких высоких температурах выход аммиака мал. Но поскольку в данном случае реакция сопровождается значительным уменьшением давления (из 4 молекул реагентов образуются 2 молекулы аммиака), это позволяет сдвигать равновесие в нужную сторону путем повышения давления — иногда до 100 МПа (1000 атм). Проведение синтеза при таких высоких давлениях обходится дорого, но это мера вынужденная, так как повышение давления сдвигает равновесие в нужную сторону. Разработка более эффективных катализаторов позволила бы снизить температуру реакции и проводить ее при меньших давлениях.

На примере каталитических реакций рассмотрим еще одну важную особенность кинетики сложных химических реакций. Вспомним опыт

с образованием хлорида аммония из аммиака и хлороводорода в узкой трубке. Процесс на самом деле шел в две стадии. Первая — это чисто физический процесс диффузии, движение молекул реагентов навстречу друг другу. Вторая стадия — это непосредственное химическое взаимодействие молекул реагентов с образованием продукта. Возникает важный вопрос: от какой стадии в большей степени зависит скорость суммарного процесса — от первой или второй? А может быть, от обеих? Этот вопрос очень важен во всех случаях, когда имеют дело с многостадийными процессами.

Если в ряду последовательно протекающих реакций одна из них требует значительно большего времени, чем остальные, т.е. идет намного медленнее, то такая стадия называется лимитирующей. Именно эта самая медленная стадия определяет скорость всего процесса. Так, в случае образования хлорида аммония в трубке сама химическая реакция идет неизмеримо быстрее, чем диффузия — в этом легко убедиться, смешав в колбе аммиак с хлороводородом. Следовательно, здесь лимитирующей является стадия диффузии, которая практически и определяет время, через которое появится продукт реакции. Быстрые реакции в растворах, например, реакции нейтрализации, также лимитируются диффузией — их скорость определяется не энергией активации реакции, а интенсивностью перемешивания раствора, которая влияет на частоту столкновений молекул (в данном случае — ионов) реагентов друг с другом. Чтобы обнаружить лимитирующую стадию в сложной многостадийной реакции, необходимо изучить ее механизм и измерить скорость каждой стадии. Это важно для управления реакцией, так как ускорить суммарный процесс можно только путем ускорения лимитирующей стадии.

А какая стадия лимитирующая в каталитической реакции окисления аммиака? Здесь возможны два предельных случая.

1. Транспорт молекул реагентов — аммиака и кислорода к поверхности катализатора (за счет диффузии или конвекционных потоков) происходит значительно медленнее, чем сама каталитическая реакция на поверхности. Эта ситуация аналогична наблюдавшейся для образования хлорида аммония в трубке. Тогда для повышения скорости образования целевого продукта — оксида азота совершенно бесполезно повышать эффективность катализатора, а надо позаботиться об ускорении доступа реагентов к поверхности.

2. Подача реагентов к поверхности происходит значительно быстрее самой химической реакции. Вот здесь имеет смысл совершенствовать катализатор, подбирать оптимальные условия для каталитической реакции, так как лимитирующей стадией в данном случае является каталитическая реакция на поверхности.

При изучении наук задачи полезнее правил

*И. Ньютон. «Всеобщая арифметика»*

Несмотря на рекомендуемое использование международной системы единиц (СИ), в научных работах можно встретить примеры употребления самых разнообразных единиц измерения энергии, концентрации, давления, длины волны, частоты излучения и т. д. Некоторые единицы более привычны для физиков (например, измерение энергии в электронвольтах, а концентрации — в  $\text{см}^{-3}$ , т. е. числом частиц в  $1 \text{ см}^3$ ), другие — для химиков (например, измерение энергии в килоджоулях на моль вещества, а концентраций — в единицах моль/л, т. е. в молях на литр). Поэтому необходимо уметь пересчитывать величины, выраженные в разных единицах измерения. Конечно, в справочниках приводятся коэффициенты перевода одних единиц в другие. Однако такие коэффициенты можно найти не для всех случаев; кроме того, в справочниках могут быть опечатки и ошибки, как это видно на примере первой из приведенных ниже задач.

Как следует из эпиграфа (а в компетентности его автора сомневаться не приходится), именно решение конкретных задач, основанных на реальных процессах, наиболее наглядно показывает, какие проблемы могут встретиться и как с ними можно справляться. В связи с этим можно вспомнить знаменитую программу «теоретического минимума» по физике, которую разработал Л. Д. Ландау для тех, кто хотел бы стать физиком-теоретиком, и сам принимал у них экзамены. Экзамен состоял из задач, которые следовало решить, проявив при этом понимание изученного теоретического материала.

**Задача 1.** В трех учебных пособиях приведены три разные (и не сводящиеся друг к другу!) формулы пересчета концентраций в давления:

а)  $1 \text{ моль/л} = 1,22 \cdot 10^{-4} \text{ Т}^{-1} \text{ Па}$ ;

б)  $1 \text{ Па} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ М/Т моль/л}$  ( $\text{М}$  — молекулярная масса вещества);

в)  $C (\text{моль/л}) = 1,6 \cdot 10^{-21} \text{ Т}^{-1} p (\text{торр})$ .

Какая из этих формул правильная? Вывести формулы для пересчета давлений, выраженных в атмосферах (атм), в паскалях (Па) и в торрах (торр или мм рт. ст.) в концентрации, выраженные в молях на литр (моль/л), а также числом частиц в  $1 \text{ см}^3$  ( $\text{см}^{-3}$ ). Эти формулы могут оказаться очень полезными для решения многих практических задач.

Решение. Из первой формулы следует, что если нагревать сосуд с постоянной концентрацией вещества (1 моль/л), то давление будет снижаться, тогда как в действительности оно должно повышаться. Следовательно, формула неверна. Из второй формулы следует, что концентрация при данном давлении (1 Па) зависит не только от температуры (что правильно), но и от молекулярной массы газа (что неверно). Так что первые две формулы можно отбросить без всяких расчетов. Третья формула дает концентрацию, заниженную на 19 порядков! Действительно, 1 моль газа при нормальных условиях (1 атм, 273 К) имеет объем 22,4 л, поэтому концентрация газообразного вещества при давлении 1 атм составляет порядка 0,04 моль/л.

Итак, все три формулы оказались ошибочными! Как же правильно записать соотношения между концентрациями ( $C$ ) и давлениями ( $p$ )?

Если газ считать идеальным, то достаточно записать уравнение состояния  $pV = nRT$ , откуда  $p = CRT$  или  $C = p/(RT)$ , где  $C = n/V$ . Если для газовой постоянной  $R$  взять значение  $0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ , то получим формулу для расчета  $C$  в молях на литр при известном давлении в атмосферах:

$$C (\text{моль/л}) = \frac{p}{0,082T} = \frac{12,2 p (\text{атм})}{T}. \quad (\text{П.1.1})$$

Из этой формулы легко получить обратную — для расчета давления при известной концентрации:

$$p (\text{атм}) = \frac{C (\text{моль/л}) T}{12,2}. \quad (\text{П.1.1a})$$

Пусть, например, требуется узнать, чему соответствует 1 атм; тогда нужно подставить  $p = 1$  атм в первую формулу, из которой получаем:  $C = 12,2/T$  моль/л. Например, при  $T = 298 \text{ К}$   $C = 0,041$  моль/л, о чем упоминалось выше. Последнее соотношение можно записать и так:  $1 \text{ атм} = 12,2/T$  моль/л.

Если в формуле (П.1.1) выражать  $p$  в мм рт. ст. (торр), то для того, чтобы формула, в которой  $p$  выражено в атмосферах, оставалась верной, надо давление, выраженное в торрах, разделить на 760:

$$C (\text{моль/л}) = \frac{12,2 p (\text{торр})}{760 T} = \frac{0,016 p (\text{торр})}{T}. \quad (\text{П.1.2})$$

Аналогично получаем и обратную зависимость:

$$P (\text{торр}) = 62,5 C (\text{моль/л}) T \quad (\text{П.1.2a})$$

Наконец, если давление выражено в паскалях ( $1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ), то

$$C (\text{моль/л}) = \frac{12,2}{1,013 \cdot 10^5} \frac{p (\text{Па})}{T} = 1,20 \cdot 10^{-4} \frac{p (\text{Па})}{T}. \quad (\text{П.1.3})$$

и

$$p (\text{Па}) = 8,33 \cdot 10^3 T C (\text{моль/л}). \quad (\text{П.1.3а})$$

Кстати, подставляя в (П.1.3а)  $C = 1 \text{ моль/л}$ , получаем, что  $1 \text{ моль/л} = 8,33 \cdot 10^3 T \text{ Па}$ , в явном противоречии с приведенной в условии формулой. Учитывая, что концентрации  $1 \text{ моль/л}$  соответствует  $6,02 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , получаем формулы

$$C (\text{см}^{-3}) = 7,34 \cdot 10^{21} \frac{p (\text{атм})}{T}, \quad (\text{П.1.4})$$

$$C (\text{см}^{-3}) = 0,96 \cdot 10^{19} \frac{p (\text{торр})}{T}, \quad (\text{П.1.5})$$

$$C (\text{см}^{-3}) = 7,25 \cdot 10^{16} \frac{p (\text{Па})}{T}. \quad (\text{П.1.6})$$

Из этих формул легко получить соответствующие формулы для обратных преобразований давлений в концентрации (выраженные в  $\text{см}^{-3}$ ).

**Задача 2.** Известно, что радиоактивный изотоп водорода — тритий испускает «мягкое»  $\beta$ -излучение с энергией всего  $0,0186 \text{ МэВ}$  (мегаэлектронвольт). Для сравнения:  $\beta$ -излучение нуклида  $^8\text{Li}$  составляет  $13,6 \text{ МэВ}$ ,  $\beta$ -излучение  $^{226}\text{Ra}$  имеет энергию около  $4,8 \text{ МэВ}$ , современный мощный ускоритель разгоняет заряженные частицы до энергий более  $10^{12} \text{ эВ}$ , а энергия космических частиц может достигать  $10^{18} \text{ эВ}$ .

Сопоставить энергии испускаемых тритием частиц с энергией самой прочной химической связи (около  $1200 \text{ кДж/моль}$  для разрыва четверной связи между двумя атомами хрома в анионе  $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ ).

**Решение.** Чтобы связать электронвольты с единицами  $\text{кДж/моль}$ , надо вспомнить, что  $1 \text{ эВ}$  — это энергия, приобретаемая единичным зарядом при прохождении разности потенциалов  $1 \text{ В}$ . То же в единицах СИ: заряд, равный  $1 \text{ Кл}$ , пройдя разность потенциалов  $1 \text{ В}$ , приобретает энергию  $1 \text{ Дж}$  (это следует, например, из формулы  $E = ItU = QU$ , где  $E$  — энергия,  $U$  — разность потенциалов,  $I$  — ток,  $t$  — время,  $Q$  — заряд). Наконец, если взять  $1 \text{ моль}$  однозарядных ионов, то их общий заряд будет равен числу Фарадея:  $96500$  (точнее,  $96485$ ) Кл. Пройдя разность потенциалов  $1 \text{ В}$ , все эти ионы приобретут суммарную энергию  $96485 \text{ Дж} \approx 96,5 \text{ кДж/моль}$ . Таким образом,  $1 \text{ эВ}$  равен (точнее, соответствует)  $96,5 \text{ кДж/моль}$ . Следовательно, энергия излучения трития в «химических» единицах составляет  $0,0186 \cdot 10^6 \text{ эВ} = 1,8 \cdot 10^6 \text{ кДж/моль}$  (!), а энергия самой прочной химической связи составляет в «физических» единицах лишь  $12,4 \text{ эВ}$ . Итак, энергии химических связей измеряются

лишь несколькими электронвольтами, тогда как даже «мягкое» радиоактивное излучение измеряется десятками тысяч эВ.

**Задача 3.** Физики массу элементарных частиц выражают в мегаэлектронвольтах (МэВ). Какой массе в углеродных единицах (у.е.) соответствует 1 МэВ?

**Решение.** Для перехода от энергии к массе следует использовать формулу Эйнштейна  $m = E/(mc^2)$ . Имеем:  $E = 1 \text{ МэВ} = 9,65 \cdot 10^{10} \text{ Дж/моль}$  (см. задачу 2),  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ . Поскольку  $1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}^2$ , то из формулы Эйнштейна получаем:  $1 \text{ МэВ} = 1,072 \cdot 10^{-6} \text{ кг/моль} = 1,072 \cdot 10^{-3} \text{ г/моль (у.е.)}$ .

**Задача 4.** Методом молекулярных пучков была изучена реакция водорода с адсорбированными на меди атомами дейтерия (Surface Science. V. 46. P. 358). Кинетическую энергию молекул  $\text{H}_2$  изменяли от 1,6 до 10,7 ккал/моль. Насколько скорости молекул водорода в пучках отличались от средней их скорости при комнатной температуре?

**Решение.** Прежде всего необходимо перевести кинетическую энергию в единицы СИ:  $1 \text{ кал} = 4,18 \text{ Дж}$ , т. е. энергия молекул изменялась в пределах 6,7–44,7 кДж/моль. Кинетическая энергия молекул с массой  $m$ , летящих со скоростью  $u$ , равна  $E = mu^2/2$ , откуда  $u = \sqrt{2E/m}$  (или  $u = \sqrt{2E/M}$ , если энергию  $E$  измерять в Дж/моль, а массу  $M$  в кг/моль; при этом скорость  $u$  получим в м/с). Итак, для указанного диапазона энергий получаем скорости от 2590 до 6680 м/с. Среднеквадратичная скорость молекул определяется формулой  $\bar{u} = \sqrt{3RT/M}$ ; для водорода  $M = 0,002 \text{ кг/моль}$ , и при  $T = 293 \text{ К}$  получаем  $\bar{u} = 1911 \text{ м/с}$ . Таким образом, скорость молекул водорода в пучках в 1,3–3,5 раза превышала их среднеквадратичную скорость при  $20^\circ\text{C}$ .

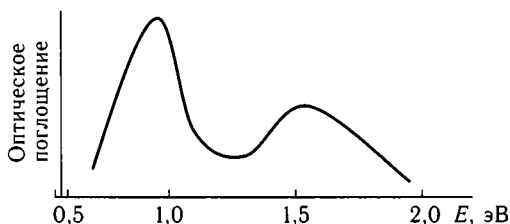
**Задача 5.** Космический корабль, находящийся на орбите и вращающийся вокруг Земли с первой космической скоростью (7,9 км/с), даже на большой высоте сталкивается с отдельными атомами азота и кислорода (известно, что на высоте 150 км в  $1 \text{ см}^3$  содержится 74 млрд атомов и молекул и даже на высоте 700 км — около миллиона). Сравнить энергию, выделяющуюся при ударе о защитную обшивку корабля, с энергией химических связей.

**Решение.** Масса атомов азота —  $14 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$ , кислорода —  $16 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$ . Взяв среднюю величину и подставив ее в формулу для кинетической энергии частицы, налетающей на обшивку, получим:

$$E = \frac{Mu^2}{2} = \frac{15 \cdot 10^{-3} (\text{кг/моль}) \cdot (7,9 \cdot 10^3)^2 (\text{м}^2/\text{с}^2)}{2} = 468 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = 468 \text{ кДж/моль}.$$

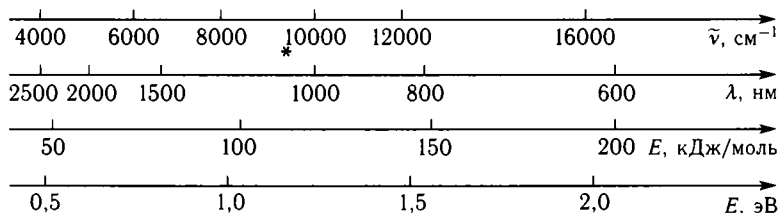
Этой энергии достаточно, чтобы разорвать любую связь С—С, С—Н и даже С—F.

**Задача 6.** В разных работах спектры поглощения могут приводиться в различных шкалах, которые надо уметь переводить друг в друга. В качестве примера на рисунке приведен спектр поглощения электрида цезия — вещества, полученного на основе цезия и макроцикла 18-краун-6 и содержащего в качестве анионов электроны (J. Chem. Phys. V. 68. P. 1665). Дополнить шкалу абсцисс тремя дополнительными шкалами, выраженными в нанометрах (шкала  $\lambda$ ), в обратных сантиметрах (шкала  $\tilde{\nu}$ ) и в единицах кДж/моль (шкала  $E$ ). На каком приборе можно записать такой спектр? Какой цвет у электрида?



**Решение.** Прежде всего отметим, что спектр приведен в линейной шкале энергий. Следовательно, линейными будут и шкалы  $E$  и  $\tilde{\nu}$ , тогда как шкала длин волн ( $\lambda$ ) окажется нелинейной. Далее, новые шкалы должны, как это принято, выражаться в целых числах (например, 300, 350, 400 нм и т. д.) или в «удобных» долях (например, 0,02, 0,04, 0,06 мм и т. д.). Поэтому было бы ошибкой пересчитывать указанные на спектре значения энергий (в эВ) в другие единицы, поскольку при этом для них не получились бы целые значения. Вместо этого надо использовать формулы, позволяющие рассчитывать энергию в единицах эВ, исходя из целочисленных значений других единиц.

Начнем с единиц кДж/моль, используя полученное в задаче 2 соотношение  $1 \text{ эВ} = 96,5 \text{ кДж/моль}$ , откуда  $E (\text{эВ}) = E (\text{кДж/моль}) / 96,5$ . Теперь надо определить такой диапазон энергий в кДж/моль, чтобы они «попали» в указанный на рисунке интервал в электронвольтах (от 0,5 до 2). Легко видеть, что это будут значения от 50 до 250 кДж/моль. Соответствующая шкала приведена на рисунке.



Для разметки шкалы в единицах длин волн (нм) и в обратных сантиметрах используем формулу для энергии кванта:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}, \quad (\text{П.1.7})$$

где  $h$  — постоянная Планка ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с),  $\nu$  — частота ( $\text{с}^{-1}$ ),  $\tilde{\nu}$  — волновое число ( $\text{м}^{-1}$ ),  $\lambda$  — длина волны (м),  $c$  — скорость света ( $3 \cdot 10^8$  м/с). При этом значение  $E$  получаем в джоулях. Но нам требуется получить  $E$  в единицах Дж/моль. Если умножить указанное выражение (в джоулях) на постоянную Авогадро  $N_A$  и разделить его на число Фарадея  $F$ , получим энергию в эВ. Величину  $\lambda$  при этом следует выражать в метрах (или использовать коэффициент  $10^{-9}$ , чтобы выражать  $\lambda$  в нм).

Итак, имеем:  $E (\text{эВ}) = hcN_A/F \cdot 10^{-9} \lambda (\text{нм}) = 1,24 \cdot 10^3 / \lambda (\text{нм})$ . И в этом случае следует выбирать такой диапазон изменений  $\lambda$ , чтобы рассчитанные значения энергий соответствовали диапазону от 0,5 до 2,0 эВ. Из полученных значений длин волн видно, что электрид поглощает в видимой области только в красной области спектра, поэтому его цвет должен быть синим. Для построения шкалы в обратных сантиметрах поступаем аналогичным способом, только в формуле (П.1.7) для величины  $\tilde{\nu}$  вводим коэффициент 100, чтобы перейти к от обратных метров к требуемым обратным сантиметрам; тогда  $E (\text{эВ}) = 1,24 \cdot 10^{-4} \tilde{\nu} (\text{см}^{-1})$ . Видно, что значениям энергий в эВ соответствуют десятки тысяч обратных сантиметров. Отметим, что в научных работах, особенно выполненных в Германии, можно встретить обозначения волновых числах в килокайзерах (кК):  $1 \text{ кК} = 10^3 \text{ см}^{-1}$ .

Теперь видно, что на стандартном спектрофотометре, работающем в видимой области (обычно до 700–800 нм), спектр поглощения электрида цезия можно записать только частично. Чтобы полностью получить спектр, приведенный на рисунке необходим прибор, работающий также в ближней ИК-области (такие приборы снабжены полупроводниковыми детекторами, работающими на сульфиде свинца или кадмия).

Аналогично можно при необходимости получить формулы, позволяющие дополнить стандартную спектральную шкалу  $\lambda$  (нм) другими шкалами и перейти от нанометров к обратным сантиметрам, электрон-вольтам или к Дж/моль:

$$\lambda (\text{нм}) = \frac{10^7}{\tilde{\nu} (\text{см}^{-1})} = \frac{1,2 \cdot 10^5}{E (\text{кДж/моль})} = \frac{1,24 \cdot 10^3}{E (\text{эВ})}.$$

Все эти шкалы будут нелинейны относительно шкалы длин волн. Кстати, на стандартных бланках для ИК-спектрометров обычно приводятся одновременно две шкалы — в обратных сантиметрах и в микрометрах.

**Задача 7.** Энергия связи C—N в нитрозобензоле  $C_6H_5NO$  составляет около 170 кДж/моль. Достаточно ли энергии квантов в полосе  $n-\pi^*$ -поглощения нитрозобензола (максимум при 756 нм) для разрыва указанной связи?

Решение. Из полученной выше формулы

$$\lambda \text{ (нм)} = \frac{1,2 \cdot 10^5}{E \text{ (кДж/моль)}}$$

следует, что

$$E \text{ (кДж/моль)} = \frac{1,2 \cdot 10^5}{\lambda \text{ (нм)}}.$$

Таким образом, фотоны с длиной волны 756 нм имеют энергию менее 160 кДж/моль, так что при облучении нитрозобензола в красной области спектра разрыва связи не происходит. Кстати, если бы энергия фотонов превысила энергию разрыва связи, это еще не означало бы возможность фотохимического расщепления связи при облучении, поскольку для этого необходимо определенное расположение потенциальных кривых основного и различных возбужденных уровней относительно друг друга. Нередко для осуществления фотохимической диссоциации энергия фотонов в полосе поглощения должна на треть превышать энергию термической диссоциации химической связи.

**Задача 8.** Для освещения улиц крупных городов используют газоразрядные лампы с парами натрия, в спектре испускания которых выделяется D-линия в желтой области спектра при 580 нм. Сколько «желтых фотонов» испускает лампа за 1 с, если мощность лампы 100 Вт, а на испускание D-линии расходуется 1% всей потребляемой энергии? За какое время будет излучен 1 моль (1 эйнштейн) фотонов?

Решение. По формуле (П.1.7) можно рассчитать энергию одного фотона, после чего достаточно разделить суммарную энергию всех фотонов, излученных за 1 с, на энергию одного фотона. Поскольку  $1 \text{ Вт} = 1 \text{ Дж/с}$ , энергия всех фотонов с  $\lambda = 580 \text{ нм}$ , испускаемых за 1 с, равна 1 Дж. Энергия одного фотона равна

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ (Дж} \cdot \text{с)} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ (м/с)}}{580 \cdot 10^{-9} \text{ (м)}} = 3,45 \cdot 10^{-19} \text{ Дж},$$

а общее число фотонов равно  $2,9 \cdot 10^{18}$ . Для излучения 1 эйнштейна фотонов потребуется 2,3 сут. Подобные расчеты очень важны для препаративной фотохимии, поскольку выход продукта фотохимической реакции зависит от числа поглощенных фотонов.

**НОБЕЛЕВСКИЕ ПРЕМИИ  
ЗА ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ  
И КИНЕТИКЕ**

- 1901.** *Якоб Хендрик Вант-Гофф* (Нидерланды). За открытие законов химической динамики и осмотического давления в растворах.
- 1909.** *Вильгельм Оствальд* (Германия). За работы по катализу и за изучение условий химического равновесия и скорости химических реакций.
- 1920.** *Вальтер Нернст* (Германия). За работы в области и термохимии.
- 1949.** *Уильям Френсис Джоук* (США). За вклад в развитие химической термодинамики, в частности за изучение свойств тел при сверхнизких температурах.
- 1956.** *Николай Николаевич Семенов* (СССР), *Сирил Хиншелвуд* (Великобритания). За исследования механизма химических реакций (цепные реакции).
- 1960.** *Уиллард Фрэнк Либби* (США). За разработку метода использования углерода-14 для датирования в археологии, геологии, геофизике и других науках.
- 1967.** *Манфред Эйген* (Германия), *Роналд Джордж Норриш* (Великобритания), *Джордж Портер* (Великобритания). За исследование сверхбыстрых химических реакций путем смещения равновесия с помощью короткого импульса энергии.
- 1968.** *Ларс Онсагер* (США). За вклад в термодинамику необратимых процессов.
- 1977.** *Илья Романович Пригожин* (Бельгия). За вклад в термодинамику необратимых процессов, особенно в теорию диссипативных систем.
- 1981.** *Кенити Фукуи* (Япония), *Роалд Хофман* (США). За развитие теории механизмов химических реакций.
- 1983.** *Генри Таубе* (США). За работы по механизмам реакций с переносом электронов.
- 1986.** *Джон Полани* (Канада), *Юань Цзэли* (США), *Дадли Роберт Хершбах* (США). За исследования механизма и кинетики химических реакций (метод молекулярных пучков).
- 1992.** *Рудольф Маркус* (США). За вклад в теорию реакций переноса электрона в химических системах.
- 1999.** *Ахмед Зевайл* (США). За исследование переходных состояний в ходе химических реакций с использованием фемтосекундной техники.
- 2007.** *Герхард Эртль* (ФРГ). За исследование химических процессов на твердых поверхностях.

## **Учебное пособие**

Заявки на книги присылайте по адресам:

**zakaz@id-intellect.ru**

**solo@id-intellect.ru**

**id-intellect@mail.ru**

тел. (495) 579-96-45

факс (495) 579-96-70

В заявке обязательно указывайте  
свои реквизиты (для организаций) и почтовый адрес!

Подробная информация о книгах на сайте

**<http://www.id-intellect.ru>**

**Илья Абрамович Леенсон**

**КАК И ПОЧЕМУ**

**ПРОИСХОДЯТ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ.**

**ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ**

**И КИНЕТИКИ**

Компьютерная верстка – А.А. Пярнпуу

Корректурa автора

Художник – С.Ю. Биричев

Ответственный за выпуск – Л.Ф. Соловейчик

---

Формат 60х90/16. Печать офсетная.

Гарнитура Ньютон.

Печ. л. 14. Тираж 2000 экз. Зак. № 1145

Бумага офсетная № 1, плотность 80 г/м<sup>2</sup>

---

Издательский Дом «Интеллект»

141700, Московская обл., г. Долгопрудный,

Промышленный пр-д, д. 14,

тел. (495) 617-41-85

---

Отпечатано в ООО «Чебоксарская типография № 1»

428019, г. Чебоксары, пр-т И. Яковлева, д. 15

ФИЗИЧЕСКАЯ СУТЬ  
ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
В ИЗЛОЖЕНИИ ОДНОГО  
ИЗ САМЫХ ИЗВЕСТНЫХ  
МЕТОДИСТОВ



ЛЕЕНСОН ИЛЬЯ АБРАМОВИЧ  
Доцент химического факультета МГУ.  
Автор нескольких сотен научно-популярных  
и методических статей в российских  
и международных изданиях, ряда книг  
учебно-познавательного характера по  
ключевым вопросам преподавания химии  
в школе и в университетах.

[www.id-intellect.ru](http://www.id-intellect.ru)

ISBN 978-5-91559-042-6



9 785915 590426