

ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОТІКАННЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Лекція 1 – Енергетика хімічних реакцій. (4 години)

План лекції

1. Поняття про хімічну термодинаміку. Початки термохімії. Спрямованість процесів.
2. Поняття про ентропію. Ентропія – міра неупорядкованості. Ентропійний та ентальпійний фактори процесу. Енергія Гіббса як критерій спрямованості процесу.

Поняття про хімічну термодинаміку

Поруч з іншими вченнями теоретичні засади сучасної хімії складає термодинаміка. У перший період свого розвитку термодинаміка вивчала співвідношення тільки між теплотою та механічною роботою. Це питання виникло у зв'язку з винаходом і все більшим поширенням парових машин. Пізніше, з відкриттям і дослідженням інших форм енергії, поступово до кола питань, які розглядає термодинаміка, включалося й вивчення цих форм енергії. Швидко поширювалась і галузь практичного застосування термодинамічних методів дослідження. На підставі законів термодинаміки вивчались електричні й холодильні машини, компресори, двигуни внутрішнього згорання й реактивні двигуни, атмосферні явища та численні хімічні реакції, які складають основу багатьох технологічних процесів, у тому числі й у металургії.

Хімічна термодинаміка вивчає перехід енергії з однієї форми до іншої; енергетичні ефекти, які супроводжують хімічні й фізичні процеси; можливість і напрямок самодовільного протікання процесів.

Перш за все, у будь-якому процесі виконується *закон збереження енергії*. Йому відповідає рівняння

$$Q = \Delta U + A, \quad (1.1)$$

яке ще називають рівнянням I закону термодинаміки. *I закон термодинаміки* можна сформулювати так: **якщо до системи (речовини чи сукупності речовин) підводиться теплота Q , то в загальному випадку вона витрачається на зміну внутрішньої енергії ΔU й на виконання роботи A .**

Під *внутрішньою енергією системи* U розуміють її загальний запас (включаючи енергію поступального й обертального руху молекул, енергію внутрішньомолекулярних коливань атомів і атомних груп, енергію руху електронів у атомах, внутрішньоядерну енергію і т.п., тобто всі види енергії, окрім кінетичної та потенціальної енергії системи як цілого).

Під величиною A мають на увазі *роботу проти всіх сил, що діють на систему* (зовнішній тиск, електричне й магнітне поле тощо).

Роботу A , що виконує система під час переходу зі стану 1 до стану 2, зручно представляти у вигляді суми

$$A = A' + p\Delta V, \quad (1.2)$$

де A' – робота проти всіх сил, що діють на систему, окрім зовнішнього тиску p .

Якщо система, яка вивчається, знаходиться тільки під дією тиску, то для ізобарного процесу ($p = \text{const}$), при $A' = 0$,

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V, \quad (1.3)$$

де ΔV – зміна об'єму в процесі, яка дорівнює сумі об'ємів продуктів за відрахуванням суми об'ємів вихідних речовин.

Для ізобарного процесу рівняння (8.1) матиме вигляд

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (1.4)$$

Суму внутрішньої енергії й добуток об'єму на зовнішній тиск називають *ентальпією* й позначають літерою H

$$H = U + pV. \quad (1.5)$$

Ентальпія подібно до об'єму, тиску, температури та внутрішньої енергії є функцією (характеристикою) стану системи. Наукове і практичне значення має різниця $\Delta H = H_2 - H_1$, тобто зміна ентальпії у процесі.

Початки термохімії

Термохімія займається вивченням теплових ефектів хімічних процесів. Хімічні процеси протікають або з виділенням, або з поглинанням теплоти. Перші мають назву *екзотермічних*, другі – *ендотермічних*. Кількість теплоти, яка виділилася (або була поглинутою) є *тепловим ефектом* процесу.

Майже всі процеси протікають або при збереженні постійного об'єму, тобто в закритій посудині (наприклад, в автоклаві), або при постійному тиску, тобто у відкритій посудині (наприклад, у пробірці). Причому переважаюча більшість реакцій проводиться саме при $p = \text{const}$.

Ізобарний режим (як правило $p = 101$ кПа) є типовим для більшості лабораторних і промислових процесів. Тому звичайно розглядають тепловий ефект при $p, T = \text{const}$, тобто різницю ентальпій ΔH , що характеризує "теплотворну" здатність системи.

Відповідно до (1.5) для ізобарного процесу

$$Q_p = \Delta H = \sum H_{\text{кін}} - \sum H_{\text{вих}} . \quad (1.6)$$

Тепловий ефект ізохорного процесу

$$Q_v = \Delta U = \sum U_{\text{кін}} - \sum U_{\text{вих}} . \quad (1.7)$$

З наведених виразів видно, що $Q_p \neq Q_v$, таким чином, тепловий ефект реакції залежить від умов її протікання. Хімічні рівняння, в яких указано тепловий ефект реакції при постійних тиску й температурі (ΔH процесу), мають назву *термохімічних рівнянь*. Тепловий ефект ΔH вважають позитивним для ендотермічних процесів і негативним для екзотермічних (рис. 1.1). Значення ΔH відносять до кількості речовин (моль), що беруть участь у реакції, яку позначають стехіометричними коефіцієнтами (вони можуть бути і дробовими). Крім того, у термохімічних рівняннях відзначають стан речовин: (к) – кристалічний, (р) – рідкий, (г) – газоподібний. Якщо спеціально не обумовлено, то ΔH наводиться для стандартної температури 25°C (298,15 К) і стандартного тиску 101 кПа (1 атм). У термохімічних рівняннях між системами реагентів і кінцевих продуктів використовують знак рівності (а не стрілку).

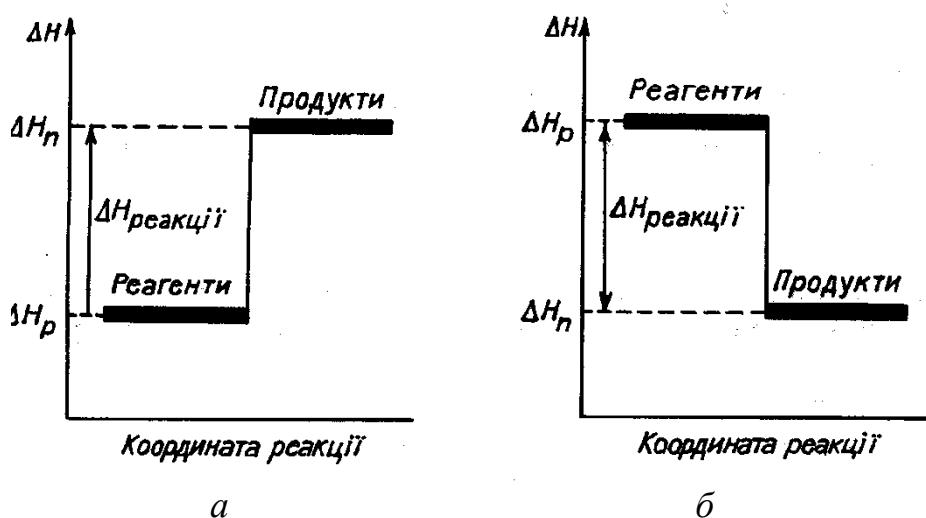
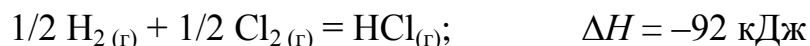


Рис. 1.1. Ентальпійна діаграма ендо- ($\Delta H > 0$) (а) та екзотермічного ($\Delta H < 0$) (б) процесів.

Так, запис



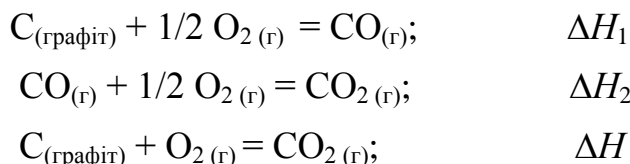
означає, що перетворення 0,5 моль газоподібного водню і 0,5 моль газоподібного хлору на 1 моль хлороводню при 25°C і 101 кПа супроводжується виділенням 92 кДж теплоти.

Змінення ентальпії ΔH може бути знайдено не тільки для хімічних реакцій, але й для інших процесів, зокрема, для фазових переходів. Назву *фазових переходів* мають перетворення однієї фази на іншу. До фазових переходів відносять такі процеси, як плавлення, випаровування, возгонка (сублімація) й зворотні процеси – твердіння, конденсація, а також перехід однієї кристалічної форми речовини до іншої.

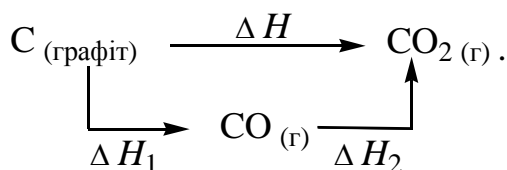
Для вимірювання теплових ефектів застосовують спеціальні прилади – калориметри. У простішому випадку калориметр є посудиною, що оточена оболонкою з матеріалу, який погано проводить тепло. До посудини вміщують речовину з відомою теплоємністю. Якщо припустити відсутність теплообміну між калориметром і зовнішнім середовищем, то

$$\Delta H = C \cdot \Delta T. \quad (1.8)$$

Основний закон термохімії був сформульований російським вченим Г.І. Гессом (1840 р.): **тепловий ефект процесу залежить тільки від виду й стану вихідних речовин і кінцевих продуктів, але не залежить від шляху переходу.** Закон Гесса справедливий для процесів, що відбуваються за постійних умов. Передбачається також, що система не виконує ніякої роботи, крім роботи проти зовнішнього тиску, яка пов'язана зі зміненням об'єму при $p = \text{const}$. Зміст закону Гесса покажемо на прикладі отримання карбон (IV) оксиду з графіту:



Подано ці реакції такою схемою:



Очевидно, що $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ або $\Delta H_1 + \Delta H_2 + (-\Delta H) = 0$. Це означає: якщо для всіх трьох процесів $T_{вих} = T_{кін}$ і $p_{вих} = p_{кін}$, то незалежно від того, згоряє графіт одразу до CO_2 чи спочатку до CO , а потім CO до CO_2 , тепловий ефект буде одним й тим самим.

З закону Гесса, що є одним з наслідків закону збереження енергії, випливає ряд висновків. Найбільш важливими з них є такі: 1) тепловий ефект реакції дорівнює сумі теплот утворення (ΔH_f) продуктів реакції з відрахуванням суми теплот утворення вихідних речовин; 2) тепловий ефект реакції дорівнює сумі теплот згоряння (ΔH_z) вихідних речовин з відрахуванням суми теплот згоряння продуктів реакції.

Для практичного використання закону Гесса та його наслідків необхідно ввести поняття теплоти утворення й теплоти згоряння речовини. Під *теплотою (ентальпією) утворення* розуміють тепловий ефект реакції утворення 1 моль речовини з простих речовин, що є стійкими за стандартних умов.

Під *теплотою (ентальпією) згоряння* розуміють тепловий ефект згоряння 1 моль речовини до $\text{CO}_{2(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (продукти окиснення інших елементів визначаються у кожному конкретному випадку).

Від стандартних умов [температура 25°C ($298,15\text{ K}$) і тиск 101 кПа] слід відрізнити поняття про стандартний стан речовини при $p = 101\text{ кПа}$ і будь-якій постійній температурі.

Стандартні ентальпії та інші стандартні термодинамічні величини, що визначені для речовин у стандартному стані, позначають верхнім індексом (0), нижнім індексом указують температуру, для якої вони були визначені; наприклад, ΔH_{298}^0 (визначена при $298,15\text{ K}$).

Стандартна теплота (ентальпія) утворення речовини ΔH_f^0 – це змінення ентальпії в процесі утворення 1 моль даної речовини в стандартному стані з термодинамічно сталих форм простих речовин, що також знаходяться у стандартному стані. З цієї дефініції випливає, що для будь-якої простої речовини $\Delta H_f^0 = 0$.

Для багатьох речовин стандартні теплоти утворення відомі й зведені в таблиці. Використання таких таблиць спрощує розрахунки, тому що шляхом комбінацій декількох відомих величин можна отримати значення ΔH^0 для багатьох реакцій, не удаючись до експерименту.

Теплові ефекти хімічних реакцій змінюються в широких межах. Стандартні ентальпії утворення речовин за абсолютною величиною звичайно складають від 80 до 800 кДж/моль, порівняно рідко бувають меншими за 40 чи більшими за 4000 кДж/моль. Якщо стандартні ентальпії згоряння всіх речовин мають негативне значення ($\Delta H_s < 0$), то стандартні ентальпії утворення можуть бути й позитивними, тобто відомі речовини, утворення яких пов'язано з поглинанням теплоти.

У табл. 1.1 наведено значення стандартних ентальпій утворення деяких речовин. За допомогою таких таблиць можна проводити різнобічні розрахунки. Теплові ефекти процесів переходу з одного агрегатного стану до іншого звичайно значно менші за теплові ефекти хімічних реакцій. Зокрема, теплоти пароутворення (при 101 кПа) мають значення близько 40 кДж/моль (рідше 100 й більше), теплоти плавлення, переходу з аморфного стану до кристалічного й перетворення однієї модифікації на іншу – 4 – 20 кДж/моль. Теплоти пароутворення мають великі значення для тугоплавких (висококиплячих) речовин. Так, для вольфраму при $p = 101$ кПа $\Delta H_{\text{пар}}^0 \approx 770$ кДж/моль.

Таблиця 1.1.

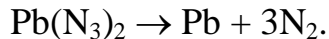
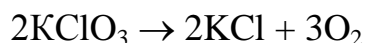
Стандартні ентальпії утворення речовин

Речовина	ΔH_{f298}^0 , кДж/моль	Речовина	ΔH_{f298}^0 , кДж/моль	Речовина	ΔH_{f298}^0 , кДж/моль
AgBr _(к)	-100,7	F _(г)	79,5	NaF _(к)	-574
Ag ₂ CO ₃ _(к)	-506,0	Fe ₂ O ₃ _(к)	-822	NaI _(к)	-290,6
Al ₂ O ₃ _(к,α)	-1676	H _(г)	218,0	O _(г)	249,2
AsCl ₃ _(р)	-315	HCl _(г)	-92,3	O ₃ _(г)	142
BaSO ₄ _(к)	-1465	H ₂ O _(г)	-241,82	SO ₂ _(г)	-296,9
C _(діамант)	1,83	H ₂ O _(р)	-285,83	SrSO ₄ _(к)	-1468
C _(графіт)	0	H ₂ S _(г)	-21	TiN _(к)	-339
CH ₄ _(г)	-74,8	HgO _(к,кр)	-90,9	XeF ₄ _(к)	-251
CO _(г)	-110,5	LiCl _(к)	-408,3	ZnO _(к)	-350,6
CO ₂ _(г)	-393,5	N _(г)	472,7	ZnSO ₄ _(р-н)	-1065
C ₂ H ₂ _(г)	226,0	NO _(г)	90,2	CuSO ₄ _(р-н)	-843,0

Спрямованість процесів

Відомо, що хімічні процеси кваліфікуються як оборотні та необоротні. Перші з них, що починають протікати в одному напрямку, потім йдуть одночасно в обох напрямках (за рахунок взаємодії продуктів реакції), тобто вони є двобічними. Другі протікають практично однобічно, до повного перетворення вихідних речовин.

Хоча теоретично необоротний процес можна представити таким, що за певних умов протікає оборотно, тобто в принципі всі реакції можна вважати оборотними, однак частіше доводиться зустрічатися з процесами, в яких переважає реакція, що йде в одному напрямку. Це буває в тих випадках, коли продукти взаємодії вилучаються зі сфери реакції (випадіння осаду, виділення газу, утворення практично недисоційованих продуктів та ін.) або коли за рахунок великого надлишку вихідних речовин зворотний процес практично подавляється. Таким чином, природне чи штучне вилучення можливості зворотної реакції дозволяє довести процес практично до кінця. Прикладами зовсім необоротних процесів можуть бути реакції



За звичайних умов не можна отримати бертолетову сіль KClO_3 безпосередньо з калій хлориду й кисню. Також неможливо синтезувати плюмбум (II) азид $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ із свинцю та азоту.

В оборотному процесі через деякий час встановлюється *рівновага*. *Рівноважний стан* – це такий термодинамічний стан системи, який за постійних зовнішніх умов не змінюється з часом, причому стабільність характеристик системи (склад, тиск та ін.) не обумовлена протіканням якого-небудь процесу за участю зовнішнього середовища.

Справжня рівновага є динамічною – постійність властивостей системи обумовлена не відсутністю процесів на молекулярному рівні, а однаковою швидкістю прямого й зворотного процесів. Унаслідок зворотного процесу в системі настає *дійсна (стала) рівновага*. Вона характеризується такими ознаками:

а) під час відсутності зовнішнього впливу стан системи залишається незмінним з часом;

б) система йде слідом за зміною зовнішніх впливів, якими б малими вони не були. Зміна напрямку впливу викликає зміну напрямку змін, що відбуваються в системі. Якщо зовнішній вплив припиняється, система знову повертається до вихідного стану. Під час дійсної рівноваги між дією та її наслідками існує однозначний кількісний зв'язок;

в) стан системи буде однаковим незалежно від того, з якого боку вона підходить до рівноваги.

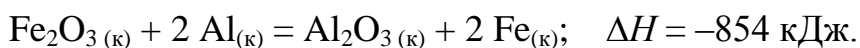
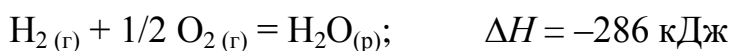
Прикладом системи, що знаходиться у дійсній хімічній рівновазі, може служити еквімольна суміш газів CO_2 , H_2 , CO та H_2O , яка знаходиться над каталізатором при 810°C . Це співвідношення між реагентами зберігається скільки завгодно довго. Підвищення температури зсуває рівновагу реакції



ліворуч, охолодження викликає зсув рівноваги праворуч (ці зсуви будуть тим значнішими, чим більше температура буде відрізнятися від 810°C).

Якщо відновити початкову температуру, то система повернеться до вихідного положення. Від дійсної рівноваги слід відрізнити уявну рівновагу, що має назву також *загальмованої рівноваги* або *метастабільного стану*. За суттю цей стан не можна називати рівноважним, оскільки він тільки за однією ознакою тотожний дійсній рівновазі – за незмінністю стану із часом.

Так, можуть скільки завгодно довго (при відсутності збурюючих факторів) існувати так звана вибухова суміш (H_2 з O_2) і терміт (суміш Fe_2O_3 і Al) за умов, коли кожна з цих пар речовин реакційно здатна. Але достатньо до вибухової суміші внести платинований азбест, а терміт запалити, як починається взаємодія. Відбуваються одnobічні процеси, що супроводжуються великим виділенням теплоти



Поняття про уявну рівновагу, можливо, й не заслуговувало б великої уваги, якби не та обставина, що в оточуючому нас світі такі рівноваги зустрічаються дуже часто. Наприклад, пальні речовини знаходяться у контакті з повітрям і не горять; загартована сталь також знаходиться в стані уявної рівноваги. У той же самий час у природі й техніці є багато систем, стан яких наближається до дійсної рівноваги (насичені розчини, системи пара – рідина під час перегонки та ін.).

Поняття про ентропію

Стан будь-якої сукупності часток можна охарактеризувати двояко: 1) указати значення властивостей речовини, що безпосередньо вимірюються, таких, наприклад, як її температура чи тиск; це характеристики *макростану* речовини; 2) указати миттєві характеристики кожної частки речовини – її положення в просторі, швидкість і напрямок руху; це характеристики *мікростану* речовини. Оскільки тіла складаються з величезної кількості частинок, то будь-якому макростану відповідає колосальна кількість різних мікростанів, оскільки при незмінному стані речовини, наприклад, при постійній температурі, положення частинок і швидкість їхнього руху внаслідок постійного переміщення зазнають постійних змін.

Кількість мікростанів, яка відповідає даному макростану речовини, має назву його *термодинамічної ймовірності*, ω . Величина ω є кількістю різних способів реалізації даного стану речовини.

Німецьким ученим Р. Клаузіусом було введено (1865 р.) поняття про *ентропію* (S), термодинамічну характеристику, що пропорційна ω . Співвідношення між цими величинами визначається формулою Больцмана

$$S = (R / N_A) \cdot \ln \omega, \quad (1.9)$$

де R – універсальна газова стала; N_A – число Авогадро.

Ентропію виміряють у Дж/К, звичайно її відносять до 1 моль речовини, у цьому випадку розмірність буде Дж/(моль·К). На відміну від ентальпії абсолютні значення ентропії можуть бути визначені експериментально. Для оцінки порядку величини S треба знати, чому дорівнює величина ω . Остання є колосальною величиною. Навіть для сукупності з 10 часток ω має порядок 10^4 . Зазвичай доводиться мати справу з макрокількостями речовини, що містять 10^{23} й більше частинок. У цих випадках відповідно до (1.9) отримують відносно невеликі величини – близько десятків або сотень Дж/(моль·К).

Ентропія – міра неупорядкованості

Для розуміння суті ентропії розглянемо таку модель. Припустимо, що будь-яка тверда речовина, наприклад, кристал CsF, знаходиться при даній температурі й тиску. Іони Cs^+ і F^- , що розташовані у вузлах кристалічних ґраток, здійснюють коливання біля положень рівноваги. Кількість неоднакових положень іонів, що коливаються, буде дорівнювати ω . При низькій температурі амплітуда коливань цих частинок зменшиться, скоротиться й значення ω . При $T = 0 \text{ K}$ можна вважати, що іони "вмерзли" у вузли ґраток, тобто варіації стану кристалу неможливі, і тому $\omega = 1$. Згідно з рівнянням (8.9) це означає, що при $T = 0 \text{ K}$ $S = 0$. Якщо ми уявно здійснимо процес нагрівання речовини, то стане очевидним, що підвищення температури викличе підвищення ентропії.

Очевидно, що для речовин, структура яких не характеризується дальнім порядком (аморфні тіла, тверді розчини), $S_{T=0} > 0$. Відмінну від 0 величину S^0 при 0 K мають також кристалічні H_2 , CO , N_2O й деякі інші речовини, що викликано різними причинами.

З того, що розглянуто, випливає висновок, що ентропія є *мірою неупорядкованості системи*. Вона зростає не тільки з підвищенням температури, але й під час плавлення (чи при возгонці) твердої речовини, під час кипіння рідини, тобто при переході речовини із стану з меншою енергією до стану із більшим запасом енергії.

Зростанням ентропії супроводжуються також процеси розширення газів, розчинення кристалів і хімічні взаємодії, які протікають зі збільшенням об'єму. Навпаки, всі процеси, що пов'язані зі збільшенням упорядкованості (охолодження, твердіння, конденсація, стискання, кристалізація з розчинів, хімічна реакція, що протікає зі зменшенням об'єму), супроводжуються зменшенням ентропії.

Мольне змінення ентропії під час переходу речовини з вихідного стану до кінцевого з урахуванням (8.9) виражається рівнянням

$$\Delta S = S_{\text{кін}} - S_{\text{вих}} = R \cdot \ln (\omega_{\text{кін}} / \omega_{\text{вих}}). \quad (1.10)$$

Розглянемо як приклад процес плавлення кристалів. Частилки, що утворюють кристал, розташовані досить визначено у вузлах кристалічних ґраток, а в рідині вони розташовуються менш упорядковано. Це означає, що

$\omega_p > \omega_k$, тому під час плавлення кристалів відбувається збільшення ентропії на величину

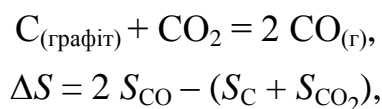
$$S_p - S_k = R \ln (\omega_p / \omega_k), \quad (1.11)$$

тобто під час плавлення змінення ентропії є позитивним. Аналогічно під час випаровування, тобто при переході з рідкого стану до газоподібного $\omega_g > \omega_p$. Тому під час пароутворення змінення ентропії також є позитивною величиною. Причому, оскільки неупорядкованість газів значно більша в порівнянні з неупорядкованістю рідин, то $\Delta S_{\text{пар}} \gg \Delta S_{\text{пл}}$.

Плавлення й пароутворення є процесами фазових перетворень (до фазових перетворень відносяться також сублімація й поліморфні перетворення). Фазові переходи характеризуються тим, що обидві фази можуть існувати водночас, тобто знаходитися в рівновазі. Це означає, що шляхом дуже малих змін температури і (або) тиску можна викликати зсув рівноваги.

Змінення ентропії в хімічних реакціях, як і під час фазових переходів, розраховують як різницю між ентропією кінцевого й початкового станів системи. При цьому ентропії всіх речовин мають відповідати умовам протікання реакції. Таким чином, розрахунок ΔS здійснюється способом, аналогічним до того, який застосовується під час розрахунку ΔH за законом Гесса.

При розрахунках ΔS слід мати на увазі, що для простих речовин $S \neq 0$ (на відміну від $\Delta H_f^0_{298}$). Наприклад, для процесу



зокрема, при $T = 1500 \text{ K}$ і $p = 101 \text{ кПа}$

$$\Delta S_{1500} = 2 \cdot 249 - (33 + 292) = 173 \text{ Дж/К}.$$

Частіше за все значення S розглядають при $p = 101 \text{ кПа}$ (1 атм). При цьому гази вважають ідеальними, а для розчинених речовин приймають стандартний стан, що відповідає концентрації 1 моль/кг H_2O . Ентропія за цих умов позначається S^0 і має назву *стандартної ентропії* (поруч зі значеннями S^0_{298} користуються величинами S^0_T).

Існують деякі закономірності зміни ентропії:

1. Ускладнення складу молекули приводить до зростання ентропії.
2. Чим більшою є твердість речовини, тим меншою є її ентропія.
3. Ентропія речовини в аморфному стані є більшою, ніж у кристалічному.

4. Подрібнення речовини викликає збільшення ентропії.
5. Ентропія простих речовин і сполук є періодичною властивістю.

Ентропійний та ентальпійний фактори процесу

Якщо змінення ентальпії системи ΔH відбиває в основному взаємодію атомів у молекулі, прагнення до об'єднання часток у більш крупні агрегати, то змінення ентропії ΔS відбиває протилежну тенденцію – прагнення до безладного розташування частинок, до їхньої дезагрегації.

З одного боку, частинки речовини внаслідок прагнення системи до стану з мінімальною енергією намагаються наблизитися, вступаючи до взаємодії одна з одною, й дати міцні агрегати, які займають мінімальний об'єм, з іншого боку, тепловий рух викликає розкидання часток, поширюючи їх на ймовірно великий об'єм. Кожна з цих протилежних тенденцій, які виражаються величинами ΔH і ΔS , залежить від природи речовини й умов протікання процесу.

Оскільки ΔH вимірюється у кДж/моль, а ΔS – у Дж/(моль·К), то для кількісного зіставлення вказаних тенденцій треба виразити фактори, що їх характеризують, в однакових одиницях вимірювання. Для цього проводять множення величини ΔS на T . Обидва співмножники, як відомо, виражають прагнення системи до неупорядкованості. Добуток $T\Delta S$ (Дж/моль) має назву ентропійного фактора процесу, а ΔH – ентальпійного фактора.

У стані рівноваги, коли обидві тенденції однакові, тобто ентальпійний і ентропійний фактори компенсують один одного, справедлива рівність

$$\Delta H = T\Delta S \quad (1.12)$$

Рівняння (1.12) є універсальним. Воно відноситься до рівноваги між киплячою рідиною та її насиченою парою, до рівноваги між кристалами, що плавляться, і рідиною, що твердіє, та до інших видів фазових перетворень. Ця рівність справедлива й для хімічного процесу й відповідає рівновазі між вихідними речовинами та продуктами взаємодії.

Енергія Гіббса як критерій спрямованості процесу

Для вирішення питання про можливість протікання реакції потрібен кількісний критерій **принципової здійсненності** процесу. За допомогою

такого критерію можна визначити, наскільки глибоко йде процес; як впливають на протікання процесу температура, тиск та інші фактори; чи можна заставити реакцію, що вивчається, протікати в зворотному напрямку.

У механіці велике значення має принцип прагнення потенціальної енергії до мінімуму. Тенденція тіла до переміщення зверху униз визначається різницею рівнів у його початковому і кінцевому положеннях незалежно від траєкторії падіння. Рух припиняється, коли гравітаційний потенціал досягає мінімуму. Потенціал, що є рушійною силою хімічних процесів, які протікають при $p, T = \text{const}$, прийнято називати *ізобарно-ізотермічним (ізобарним) потенціалом* або *енергією Гіббса (G)* на честь американського вченого Дж. Гіббса, який (1910 р.) ввів до термодинаміки цю функцію. Зменшення цього потенціалу не залежить від шляху процесу, від його "хімічної траєкторії" і дорівнює максимальній роботі, яку можна отримати за допомогою реакції під час переходу від даного стану до рівноважного

$$\Delta G = A'_{\text{макс}} \quad (1.13)$$

Умовою **принципової здійсненності процесу**, тобто можливості самодовільного протікання його у прямому напрямку є нерівність

$$\Delta G_{p,T} < 0. \quad (1.14)$$

Чим більшою є хімічна спорідненість реагентів, тобто чим більше віддалена сукупність даних речовин від стану рівноваги, тим сильнішим є прагнення до протікання даного процесу, тим більшим буде зменшення G . Таким чином, критерієм протікання процесу – *мірою хімічної спорідненості* є зменшення G .

Якщо реакція, що розглядається, є здійсненою в прямому напрямку, то у зворотному напрямку за даних умов вона протікати не може, оскільки у цьому випадку

$$\Delta G_{p,T} > 0. \quad (1.15)$$

Ця нерівність є умовою **принципової неможливості** процесу.

Будь-яка реакція може протікати самодовільно тільки в напрямку, який наближає систему до стану рівноваги. Якщо в системі наступила дійсна хімічна рівновага, то подальше змінення енергії Гіббса відбуватись не буде, тобто

$$\Delta G_{p,T} = 0 \quad (1.16)$$

Подібно до ентальпії H енергію Гіббса G визначити неможливо, однак можливо точно вимірити різницю ΔG для будь-яких процесів. Для

розрахунку значення ΔG може застосовуватися метод розрахунку, що є аналогічним до способів обчислення ΔH і ΔS реакції.

Величина ΔG реакції пов'язана із ΔH і ΔS співвідношенням

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1.17)$$

Протіканню процесів сприяє сполучення умов

$$\Delta H < 0 \text{ і } \Delta S > 0 .$$

При цьому слід мати на увазі, що ентальпійний фактор мало залежить від температури, а ентропійний фактор $T \cdot \Delta S$ зростає з підвищенням T .

При незмінності агрегатного стану реагентів рівняння (1.17) є справедливим у досить широкому інтервалі температур: по-перше, у тих випадках, коли неможливо нехтувати зміненням ΔH і ΔS при зміні T , слід мати на увазі, що знаки $d(\Delta H)/dT$ і $d(\Delta S)/dT$ протилежні; по-друге, перша з цих величин менша за другу в $\approx T$ разів. Це приводить до того, що зміна ΔH і ΔS з T мало відбивається на величині ΔG , набагато менше, ніж зміна T .

Відповідно до (1.17) роль ентропійного фактора є тим значнішою, чим більшим є абсолютне значення ΔS . Використовуючи це рівняння, можна визначитися ще з одним важливим положенням.

Раніше вважалось, що мірою хімічної спорідненості є тепловий ефект реакції (*принцип Бертло*). Цей критерій (ΔH) і зручний, оскільки тепловий ефект легко виміряти, і, на перший погляд, правдоподібний. Насправді, чим більше виділиться теплоти під час реакції, тим, здавалось би, активніше речовини вступають до неї, тим міцнішими є продукти, які утворюються, і повніше протікає процес. Дійсно, більшість реакцій, що протікають самодовільно при кімнатній температурі, є екзотермічними. Однак, чим вище температура, тим все частіше зустрічаються самодовільні процеси, що супроводжуються, всупереч принципу Бертло, не виділенням, а поглинанням теплоти. Таким чином, ендотермічні реакції, які протікають самодовільно, і хімічна оборотність багатьох процесів – це факти, які свідчать про те, що у загальному випадку тепловий ефект реакції **не є мірою хімічної спорідненості**.

Підвищення температури перешкоджає силам міжмолекулярного (міжмолекулярного) притягання, що сприяють упорядкуванню системи, і збільшує хаотичний рух, тобто дезагрегацію частинок. Тому при досить низьких температурах переважає тенденція до з'єднання часток, при високих

– до розпаду агрегатів. Процеси асоціації молекул і синтезу речовин, як правило, потребують низькотемпературного режиму, а реакції розкладання звичайно протікають при високих температурах.

Оскільки значення другого члену правої частини рівняння (8.17) за інших рівних умов є тим меншим, чим нижча температура, то зрозуміло, що при достатньо низьких температурах ним можна нехтувати, тобто робити висновок про напрямок процесу безпосередньо за його тепловим ефектом. Це означає, що користуватися принципом Бертло незалежно від природи речовин, які реагують, можна тільки при низьких температурах.

Таблиця 1.2

Напрямок протікання реакцій при різних знаках ΔH і ΔS

Знак змінення функції			Можливість самодовільного протікання реакції
ΔH	ΔS	ΔG	
–	+	–	Можлива при будь-якій температурі
+	–	+	Неможлива при жодній температурі
–	–	+/-	Можлива при достатньо низьких температурах
+	+	+/-	Можлива при достатньо високих температурах

Для процесів, що відбуваються при високих температурах, другий член може стати настільки значним, що ΔH і ΔG можуть відрізнятися не тільки за абсолютною величиною, але й за знаком. У цих випадках буде спостерігатися протиріччя принципу Бертло: а) для екзотермічного процесу ($\Delta H < 0$), коли $T \gg 0$ і $\Delta S \ll 0$ і тому $T\Delta S \ll 0$ і $\Delta G > 0$; б) для ендотермічного процесу ($\Delta H > 0$) при $T \gg 0$ і $\Delta S \gg 0$, коли $\Delta G < 0$. Так, при достатньо високих температурах усі хімічні сполуки розкладаються, хоча процеси їхнього розпаду є ендотермічними. Вже з цього прикладу видно роль ентропійного фактора.

Значення ΔS , а тому і ΔG , сильно залежать від концентрації речовин, що реагують, тому для характеристики впливу на даний процес і для порівняння різних реакцій треба обирати такі стани, які можуть бути зіставлені (стандартні). Стандартними зазвичай вважають стани реагуючих (нерівноважних) систем, в

яких концентрація кожної речовини дорівнює 1 моль/кг_{H₂O} (або парціальний тиск газу дорівнює 101 кПа), а речовини знаходяться у модифікаціях, стійких за даних умов. Змінення енергії Гіббса для процесів, в яких кожна речовина знаходиться в стандартному стані, прийнято позначати ΔG^0 .

Використання поняття стандартного стану є досить зручним, оскільки, якщо при цьому й температура є фіксованою, то величина ΔG^0 відбиває тільки специфіку реагентів. Тому подібно до теплових ефектів та ентропій прийнято наводити в таблицях стандартні змінення енергії Гіббса утворення речовин ΔG_f^0 (частіше за все ΔG_{298}^0). Маючи значення ΔG_f^0 і S^0 для речовин, що беруть участь у реакції, можна за допомогою відповідних рівнянь обчислити ΔH^0 реакції.

Використання ΔG^0 дуже корисно, але разом з тим воно приводить до деякого ускладнення. Маючи справу з величинами ΔG^0 , вже не можна користуватися критеріями (8.14), (8.15), (8.16) для визначення напрямку процесів. Певна річ, нерівності $\Delta G^0 \ll 0$ і $\Delta G^0 \gg 0$ свідчать, відповідно, про принципову здійсненність чи нездійсненність процесів, але аналогічні однозначні висновки у відношенні до нерівностей $\Delta G^0 < 0$ і $\Delta G^0 > 0$ уже зробити важко, а рівність $\Delta G^0 = 0$ уже не можна вважати критерієм рівноваги.

ЛІТЕРАТУРА

1. Коровін Н.В. Общая химия.–М.: Высшая школа. 1998. – 541с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие [для вузов] / под ред. А.И. Ермакова. – [30-е изд., исправл.] – М.: Интеграл-Пресс. 2009. – 752с.
3. Кириченко В.І. Загальна хімія.–Київ.: Висща школа. 2005. – 639с.
4. Рейтер А.Г., Степаненко О.М., Басов В.П. Теоретичні розділи загальної хімії. Київ: 2003. – 350с.
5. Корчинський Г.А. Хімія. Вінниця, 2002. – 525с.
6. Методичні вказівки до виконання самостійної роботи студентів з дисципліни “Хімія” (Розділ “Енергетика та імовірність хімічної взаємодії”) для студентів усіх спеціальностей / Укладачі: Л.Є. Ісаєва, Н.В. Дворникова, І.Ю. Лев – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2009.– 29с.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОТІКАННЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Лекція 2 – Швидкість хімічних реакцій. (2 години)

План лекції

1. Хімічна кінетика. Закон дії мас. Закон Арреніуса.
2. Каталіз. Ланцюгові реакції.

Предмет хімічної кінетики

Хімічна кінетика розглядає перетворення одних речовин на інші як процес, що протікає в часі за певним механізмом. Вивчення кінетики реакцій становить великий практичний і теоретичний інтерес. Різні реакції здійснюються з різними швидкостями. Деякі з них, як, наприклад, реакції розкладання вибухових речовин, закінчуються у десятитисячні частки секунди; інші тривають хвилинами чи годинами, а треті, наприклад, деякі процеси, що відбуваються в земній корі, розтягуються на десятки, сотні й тисячі років. До того ж, не тільки між швидкостями різних реакцій існує така велика різниця, але й швидкість будь-якої даної реакції може значно змінюватися в залежності від умов, за яких вона відбувається.

Швидкість, з якою відбувається реакція, відіграє дуже велику роль у виробництві. Так, від швидкості реакцій, які відбуваються в металургійних агрегатах, залежить їхня продуктивність, тобто кількість металу, що виробляється. Тому важливо знати, з якою швидкістю буде здійснюватися та чи інша реакція й як треба змінювати умови для того, щоб реакції протікали з бажаною швидкістю.

Основними завданнями хімічної кінетики є такі:

1. Встановити емпіричний зв'язок між швидкістю хімічної реакції й умовами її проведення (концентрацією реагентів, температурою, фазовим станом, тиском тощо); виявити фактори, що впливають на швидкість процесу. Кінцевим наслідком таких досліджень є кількісні емпіричні залежності між швидкістю процесу й умовами його проведення, математичний опис реакції як процесу, що протікає з часом.

2. Розкрити механізм хімічного процесу, тобто з'ясувати, з яких простих хімічних реакцій складається складний хімічний процес, як ці стадії пов'язані одна з одною, які проміжні продукти беруть участь у процесі.

3. Вивчити елементарні реакції утворення й перетворення активних частинок – радикалів, іонів, іон-радикалів, що беруть участь у багатьох складних реакціях.

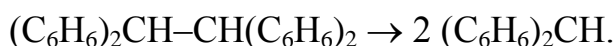
Радикалом є така частинка, що має ненасичені валентності. Такими частинками є, наприклад, CH_3^\bullet , NH_2^\bullet . За звичайних умов радикали, як правило, не можуть існувати протягом довгого часу, оскільки вони є досить реакційно здатними.

4. Вивчити зв'язок між будовою сполук та їхньою реакційною здатністю на підставі кінетичного дослідження й сучасних знань про будову речовини.

Завданням теоретичної хімічної кінетики є також розрахунок констант швидкості реакцій, виходячи з будови й властивостей вихідних частинок і спираючись на методи квантової хімії та статистичної фізики.

Існуюча велика різноманітність хімічних реакцій навряд чи може мати єдину класифікацію. Розподіл реакцій на групи є можливим з різних точок зору. З кінетичних позицій він буде таким:

1. Прості й складні хімічні реакції. *Проста реакція* складається з однотипних елементарних актів, наприклад,

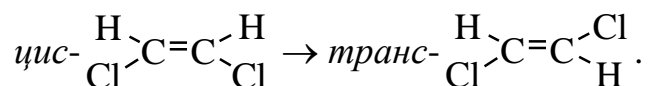


У простій хімічній реакції реагенти безпосередньо перетворюються на продукти **без утворення проміжних сполук**. Для простої реакції, як правило, існує лише один перехідний стан.

Складна (багатостадійна) реакція складається з декількох (іноді великої кількості) простих реакцій – елементарних стадій, що пов'язані одна з одною через реагенти або продукти. Часто продукт однієї стадії стає реагентом для інших стадій.

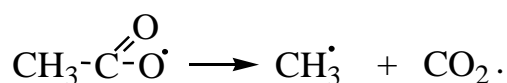
2. З точки зору кількості частинок, які вступають до реакції й утворюються в її результаті, прості реакції поділяють на моно-, бі- й тримолекулярні.

Мономолекулярна реакція – це проста реакція, в елементарному акті якої перетворюється одна частинка (молекула, радикал, іон). Реакцію типу один реагент – один продукт називають *ізомеризацією*, наприклад,



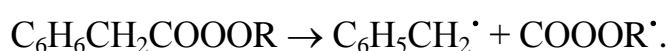
Ізомеризація молекул може відбуватися як складна реакція за участю каталізатора через проміжні радикальні або іонні стадії.

Реакція, в якій одна частинка перетворюється на дві або декілька, має назву *реакції розпаду*, наприклад:



Розпад з розривом одного зв'язку має назву *дисоціації*, наприклад, дисоціація пероксиду за O–O зв'язком: $\text{ROOR} \rightarrow \text{RO}^\bullet + \text{RO}^\bullet$.

Розпад молекули на декілька частинок (три або більше) часто називають *фрагментацією*, наприклад,



Бімолекулярна реакція – це проста реакція, в якій перетворюються дві частинки (молекули, радикали, іони).

Реакція типу $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ має назву реакції *приєднання (асоціації)*, якщо обидва реагенти чи, принаймні, один з них – молекула. Якщо A і B – атоми, вільні радикали чи іони, то реакція сполучення має назву *рекомбінації (асоціації)* атомів, радикалів чи іонів, наприклад, $\text{CH}_3^\bullet + \text{CH}_3^\bullet \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$.

Реакція сполучення двох однакових молекул має назву *димеризації*, наприклад, $2 \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$.

Сполучення великої кількості молекул до однієї макромолекули має назву *полімеризації*.

Бімолекулярна реакція типу $\text{A} + \text{BC} \rightarrow \text{AB} + \text{C}$ має назву реакції *відриву*, якщо B – атом чи одноатомний іон, і реакцією *заміщення*, якщо A – молекула, радикал чи іон, а B – багатоатомний радикал чи іон.

Тримолекулярна реакція протікає за участю трьох частинок при їхньому одночасному зіткненні.

3. У залежності від того, як відбувається перерозподіл електронів і хімічних зв'язків у хімічних реакціях, їх можна розділити на окисно-відновні, гомолітичні, гетеролітичні та синхронні.

Як відомо, окисно-відновними називаються реакції, які протікають зі зміною ступенів окиснення атомів речовин, що реагують.

Назву *гомолітичних* мають реакції, в яких розрив хімічного зв'язку супроводжується роз'єднанням пари електронів, що її утворюють, а

виникнення нового зв'язку протікає як сполучення двох фрагментів, кожен з яких є носієм одного неспареного електрона. У гомолітичних реакціях завжди беруть участь або утворюються частинки з неспареним електроном: вільні радикали, іон-радикали.

Реакції, в яких розрив існуючих та утворення нових зв'язків відбувається зі збереженням електронної пари, мають назву *гетеролітичних*, наприклад, $A-H \rightarrow A^- + H^+$.

Синхронні (самопогоджувальні) реакції молекул протікають з одночасним розривом одних і виникненням інших зв'язків без проміжного утворення радикальних чи іонних станів і здійснюються через циклічний перехідний стан.

4. Хімічні реакції часто здійснюються під впливом того чи іншого фізичного агента (термохімічні, фотохімічні, електрохімічні, механохімічні реакції).

5. Хімічні реакції відрізняються за фазовим станом системи, що реагує. *Гомофазні реакції* протікають в одній фазі; вони поділяються на *газофазні*, *рідкофазні* та *твердофазні*. *Гетерофазні реакції* відбуваються на межі розділу двох фаз (газ – рідина, рідина – рідина, газ – тверде тіло, тверде тіло – тверде тіло).

Ефективним засобом вивчення особливостей процесу є кінетичний експеримент. Кінетичний експеримент полягає в тому, що під час проведення реакції тим чи іншим методом аналізують концентрації вихідних речовин і продуктів реакції. Результат такого експерименту має вигляд кінетичних кривих утворення чи витрати відповідних продуктів. Графік, що показує залежність концентрації реагенту чи продукту реакції від часу, має назву *кінетичної кривої*. Звичайно вона будується в координатах концентрація або логарифм концентрації – час. Математичний вираз, що описує зміну концентрації речовини з часом має назву *рівняння кінетичної кривої*.

Закон дії мас

Швидкість простої гомогенної хімічної реакції ν дорівнює кількості елементарних хімічних актів, які протікають в одиниці об'єму за одиницю часу. У замкнутій системі при постійному об'ємі й рівномірному розподілі реагентів по всьому об'єму реактора швидкість хімічної реакції прямо пропорційна зміні концентрації реагентів з часом.

Для складних реакцій слід відрізнити швидкість процесу в цілому й швидкість окремих стадій, що його складають; швидкість елементарної стадії може бути і більшою й меншою за швидкість сукупного хімічного перетворення.

Швидкість хімічної реакції має розмірність моль/(л·с) або моль/(см³·с), але може бути вираженою також і в інших одиницях.

Якщо реагенти нерівномірно розподілені по об'єму V , то реакція може протікати в різних точках реактора з різною швидкістю. У таких випадках треба відрізнити дійсну швидкість реакції в даному мікрооб'ємі

$$v(x,y,z) = dC(x,y,z) / dt \quad (2.1.)$$

від середньої швидкості

$$v = V^{-1} \int_0^V \frac{dC}{dt} \cdot \quad (2.2.)$$

У відкритій системі концентрація речовини змінюється як внаслідок хімічної реакції, так і внаслідок масопереносу (надходження до реактору нової кількості речовини). Тому швидкість реакції в реакторі ідеального змішування в стаціонарному режимі, коли швидкості подавання речовини та її хімічного перетворення є однаковими, становить

$$v = -uV^{-1}(C_0 - C), \quad (2.3)$$

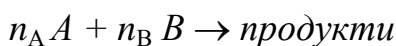
де u – об'ємна швидкість подавання реагенту; C_0 – концентрація на вході; C – концентрація на виході з реактора.

У гетерофазній системі, де реакція протікає на поверхні розділу фаз, швидкість хімічного перетворення відносять не до одиниці об'єму, а до одиниці поверхні, на якій відбувається хімічне перетворення.

Якщо в елементарному акті простої реакції беруть участь дві частинки $A + B \rightarrow$ продукти, то кількість елементарних актів буде прямо пропорційною кількості зустрічей часток A і B , а ця кількість в одиниці об'єму за одиницю часу є прямо пропорційною добутку $C_A \cdot C_B$. Тобто для такої бімолекулярної реакції $v \sim C_A \cdot C_B$.

Закон дії мас (ЗДМ): швидкість простої гомогенної хімічної реакції є прямо пропорційною добутку концентрацій речовин, що реагують.

Для реакції



кінетичне рівняння має вигляд

$$v = k \cdot C_A^{nA} \cdot C_B^{nB}, \quad (2.4)$$

де k – константа швидкості реакції.

Закон дії мас виконується за певних умов:

1. Хімічна реакція відбувається тільки за рахунок теплового руху молекул. Якщо реакцію викликають світло, електричний струм або проникаюче випромінювання, то закон дії мас видозмінюється. Швидкість перетворення залежить не тільки від концентрації речовин що реагують, але й від характеру енергії, яка підводиться.

2. Протікання реакції не порушує рівноважний (Максвелл-Больцманівський) розподіл енергії за ступенями свободи частинок, які реагують. Ця умова виконується в тих випадках, коли швидкість подавання енергії (поступальної, обертальної, коливальної) від частинки до частинки набагато більша за швидкість хімічного перетворення. Порушення цієї умови відбивається на кінетиці реакції.

3. Реагенти рівномірно розподілені по об'єму реактора.

4. Зміна концентрацій реагентів не змінює властивостей середовища та фізичний стан частинок реагентів. Ця умова часто порушується для рідкофазних реакцій за участю іонів і полярних молекул.

Для оборотних хімічних реакцій критерієм стану хімічної рівноваги (і необхідною її умовою) є рівність швидкостей прямої та зворотної реакцій

$$v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}. \quad (2.5)$$

Розглянемо кінетику оборотних реакцій на прикладі синтезу йодоводню за реакцією $H_{2(g)} + I_{2(g)} = 2 HI_{(g)}$.

Швидкість v_{\rightarrow} прямої реакції у цьому випадку виражається рівнянням

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} C_{H_2} \cdot C_{I_2}, \quad (2.6)$$

а швидкість зворотної реакції v_{\leftarrow} – рівнянням

$$v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} C_{HI}^2, \quad (2.7)$$

де k_{\rightarrow} і k_{\leftarrow} – відповідні константи швидкостей при даній температурі.

Якщо вихідною є система, що складається з водню та йоду, то швидкість взаємодії між ними (швидкість прямої реакції) у початковий момент визначається вихідними концентраціями цих речовин. Швидкість ця не буде постійною з часом і в міру витрати водню та йоду, під час зменшення їх концентрацій вона буде зменшуватись, як видно з рис. 2.1. Як би не відбувалася

зворотна реакція, то крива швидкості прямої реакції v_{\rightarrow} обов'язково досягла б осі абсцис, тобто дорівнювала б нулю в момент повної витрати одного з компонентів реакції (чи обох разом).

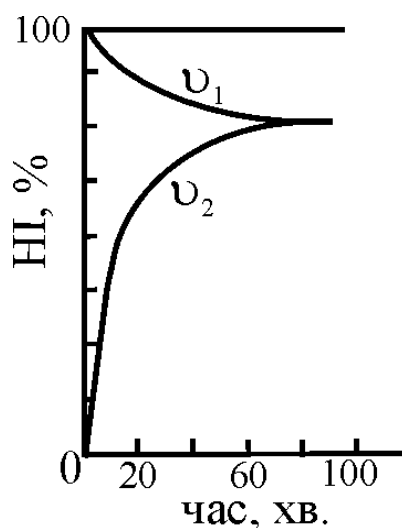


Рис. 2.1 Криві утворення v_1 (вгорі) і розпаду v_2 (внизу) йодоводню

Але, якщо є можливість одночасного протікання зворотної реакції, ситуація змінюється. У початковий момент у вихідній системі швидкість зворотної реакції внаслідок відсутності в ній йодоводню дорівнює нулю. Таким чином, крива швидкості v_{\leftarrow} зворотної реакції проходить через початок координат. У міру протікання прямої реакції й пов'язаного з цим підвищенням концентрації йодоводню швидкість зворотної реакції збільшується з часом, і крива швидкості v_{\leftarrow} обов'язково повинна десь перетнути криву швидкості прямої реакції v_{\rightarrow} .

Цей геометричний факт відбиває важливі зміни в ході реакції. В момент часу, що відповідає перетинанню кривих швидкостей прямої й зворотної реакцій, ці швидкості стають однаковими. Таким чином, за цих умов кількість йодоводню, що утворюється, буде дорівнювати тій його кількості, що розпадається на водень та йод. Внаслідок цього концентрації кожної з цих речовин не будуть змінюватися і тому не будуть змінюватися й швидкості прямої й зворотної реакцій, залишаючись рівними між собою.

Рівність лівих частин рівнянь (2.6) і (2.7) потребує того, щоб і праві частини їх також були рівними між собою,

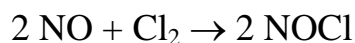
$$k_{\rightarrow} C_{H_2} \cdot C_{I_2} = k_{\leftarrow} C_{HI}^2. \quad (2.8)$$

Перетворюючи цей вираз і позначаючи відношення констант швидкостей як K_c , отримуємо вираз для константи рівноваги

$$K_c = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} \cdot C_{I_2}}. \quad (2.9)$$

Порядок реакції за даним реагентом (частковий порядок) дорівнює показнику степеня, в якому концентрація реагенту входить до кінетичного рівняння для швидкості реакції.

Наприклад, у реакції, швидкість якої $v = kC_A^{n_A}$, порядок реакції за реагентом А дорівнює n_A . Для простої реакції порядок за даним реагентом дорівнює кількості частинок, яка бере участь в елементарному акті, і співпадає з молекулярністю реакції. Так, для реакції



порядок реакції за Cl_2 дорівнює 1, а за NO – 2.

Загальний порядок реакції дорівнює сумі показників степенів концентрацій всіх реагентів, що входять до кінетичного рівняння для швидкості реакції. Для простої реакції загальний порядок – це кількість усіх частинок, що беруть участь в одному елементарному акті. Для наведеної вище реакції він дорівнює трьом.

Порядок реакції має дещо різний зміст для простих і складних реакцій. Порядок простої реакції дорівнює кількості частинок, що беруть участь в елементарному акті, він завжди позитивний і є цілим числом. Якщо складна реакція є низкою послідовних стадій, з яких перша визначає швидкість всього процесу, то порядок сумарної реакції звичайно дорівнює порядку цієї стадії, що визначає швидкість. В загальному випадку порядок складної реакції може бути цілим числом, дробовим, змінним і навіть негативним.

Константа швидкості реакції, k – це коефіцієнт пропорційності між швидкістю хімічної реакції і добутком концентрації речовин, що реагують. Константа швидкості дорівнює швидкості хімічної реакції, коли концентрації усіх реагентів дорівнюють одиниці. Якщо реакція А з В за своїм механізмом є складною (у ній беруть участь активні проміжні продукти, каталізатор тощо), але вона підкоряється ЗДМ, то k має назву *ефективної константи швидкості реакції*.

Часто реакцію проводять за умов, коли концентрації всіх реагентів, крім одного, беруться в надлишку і в ході досліду практично не змінюються. У цьому випадку

$$v = kC_A^{n_A}C_B^{n_B} = k_{\text{снотм.}}C_A^{n_A}, \quad (2.10)$$

а коефіцієнт $k_{\text{снотм.}} = k \cdot C_B^{n_B}$ має назву *ефективної константи* або *константи швидкості реакції*, що спостерігається при $C_B \gg C_A$.

Для випадку, коли $n_A = 1$, такий коефіцієнт можна вважати коефіцієнтом швидкості реакції псевдопершого порядку. Константа швидкості реакції n -ого порядку має розмірність $(\text{час})^{-1}(\text{концентрація})^{-(n-1)}$. Чисельне значення залежить від одиниць, які обрані для вимірювання часу й концентрації.

Константа швидкості хімічної реакції може бути розрахована: а) за кінетичною кривою реакції; б) за періодом напівперетворення; в) за початковою швидкістю реакції; г) за зміною швидкості реакції з часом.

Закон Арреніуса

Перетворення вихідних частинок на продукти реакції, як правило, пов'язано з подоланням потенціального бар'єра, який має назву *енергії активації* хімічної реакції (E). Наявність потенціального бар'єра обумовлена тим, що кожна частинка (молекула, радикал, іон) є енергетично більш чи менш стійким утворенням. Перебудова частинок, що реагують, потребує розриву або послаблення окремих хімічних зв'язків, на що треба витратити енергію. Кількість частинок з енергією, більшою, ніж E , дорівнює $e^{-E/RT}$ (закон Больцмана). У хімічному перетворенні беруть участь тільки такі частинки, енергія яких більша за E , тому константа швидкості реакції $k \sim e^{-E/RT}$.

Вперше залежність k від T була виведена С. Арреніусом, виходячи з експериментальних даних. Вона має вигляд

$$k = A \cdot e^{-E/RT}, \text{ або } \lg k = \lg A - (E/2,3 R) \cdot 1/T. \quad (2.11)$$

До цієї формули входять два параметри: енергія активації й передекспоненційний множник (передекспонента) A . Енергія активації є тим мінімальним надлишком енергії, який повинна мати частинка (або пара частинок, що реагують) для того, щоб вступити до хімічної реакції.

Експонента $e^{-E/RT}$ є кількістю активних частинок або активних зіткнень частинок, які приводять до реакції. Передекспоненту A можна розглядати як константу швидкості, з якою реагують активні частинки. Можна бачити, що

$k = A$ при $E = 0$ і $k \rightarrow A$ при $T \rightarrow \infty$.

Оскільки в хімічних реакціях відбувається розрив одних зв'язків і утворення інших, можна було б уявити, що енергія активації дорівнює енергії розриву хімічного зв'язку. Однак вимірювання енергії активації показує, що вона завжди менша за енергію зв'язків. Для створення можливості протікання реакції немає необхідності повного розриву зв'язків атомів у молекулі – треба тільки їх дещо послабити.

Таке "розхитування" зв'язків відбувається під час утворення нестійкої проміжної сполуки – *активованого комплексу*. Різниця енергії активованого комплексу та середньої енергії вихідних молекул і є енергією активації.

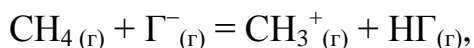
Оскільки енергія активації – це той енергетичний бар'єр, який відокремлює активований комплекс від речовин, що вступають до реакції, очевидно, що різниця енергій активації прямої (E_{\rightarrow}) і зворотної (E_{\leftarrow}) реакцій дорівнює її тепловому ефекту

$$\Delta H = E_{\rightarrow} - E_{\leftarrow}. \quad (2.12)$$

Якщо $\Delta H > 0$ (ендотермічний процес), то $E_{\rightarrow} - E_{\leftarrow} > 0$, тобто $E_{\rightarrow} > E_{\leftarrow}$; для випадку, коли $\Delta H < 0$ (екзотермічний процес), $E_{\rightarrow} - E_{\leftarrow} < 0$, тобто $E_{\rightarrow} < E_{\leftarrow}$.

На рис. 2.2 як приклад наведено схеми протікання реакцій метану з іонами галогенів. На осі ординат відкладено ентальпію системи H , а на осі абсцис – реакційний шлях, який приблизно відповідає часу, відліченому від моменту, коли частки не взаємодіяли.

Зменшення реакційної здатності під час переходу від F^- до Cl^- обумовлює збільшення енергії активації E_{\rightarrow} в процесі



а зменшення міцності зв'язку у ряду $H-F$, $H-Cl$, $H-Br$ приводить до переходу від екзотермічних процесів (а) і (б) до ендотермічного процесу (в).

Видно також, що значення ΔH реакції, яке обумовлено термодинамічними факторами, не залежить від енергії активації, яка визначає кінетику процесу.

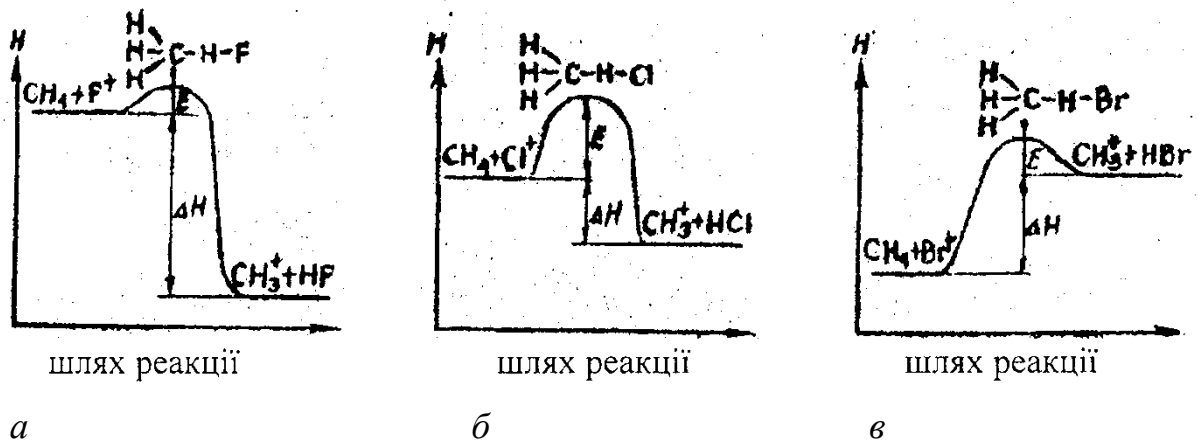


Рис. 2.2. Схема протікання процесів $\text{CH}_4(\text{r}) + \Gamma^-(\text{r}) \rightarrow \text{CH}_3^+(\text{r}) + \text{H}\Gamma(\text{r})$;
 $\Gamma - \text{F}$ (а); Cl (б); Br (в).

Залежність швидкості реакції від температури часто виражають через *температурний коефіцієнт*. Температурний коефіцієнт $\alpha(T)$ показує, у скільки разів збільшується швидкість хімічної реакції під час збільшення температури на 10 К

$$\alpha(T) = \frac{v(T+10)}{v(T)},$$

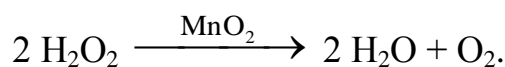
$$E = 1,91 \cdot 10^{-3}(T+5)^2 \lg \alpha(T) \quad \text{кДж/моль},$$

$$\lg \alpha(T) = \frac{10 E}{2,3RT(T+10)} \cong 525 \frac{E}{(T+5)^2}.$$

Енергія активації може бути визначена різними способами, зокрема, за температурною залежністю швидкості реакції при постійній концентрації реагентів; за температурною залежністю константи швидкості реакції та ін.

Каталіз

Каталізатор – це речовина, яка змінює швидкість реакції, але сама залишається хімічно незмінною. Наприклад, додавання невеликої кількості манган (IV) оксиду як каталізатора до гідроген пероксиду викликає бурхливе розкладання H_2O_2

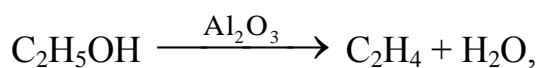


Велике практичне значення каталізаторів обумовлено можливістю швидко, без зайвих витрат енергії отримувати у великих кількостях різноманітні речовини.

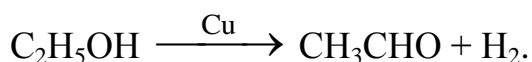
У залежності від того, знаходиться каталізатор у тій самій фазі, що й реагуючі речовини, тобто чи рівномірно він розподілений у реакційному об'ємі, чи утворює самостійну фазу, відрізняють *гомогенний* і *гетерогенний каталіз*. Під час гетерогенного каталізу прискорення процесу звичайно пов'язано з каталітичною дією поверхні каталізатора. Як каталізатори при цьому часто використовують перехідні метали, їхні оксиди та інші сполуки.

У гомогенному каталізі як каталізатори використовують кислоти, основи, солі, перед усім Феруму, Хрому, Мангану, Нікелю та інших перехідних елементів.

Каталізатори відрізняються вибірковістю дії. Так, на алюміній оксиді при 350 – 360⁰С відбувається дегідратація етанолу



а в присутності міді при 200 – 250⁰С – його дегідрування



За відсутності каталізатора обидві реакції протікають паралельно.

Каталізатор не впливає на дійсну рівновагу, тобто не змінює константу рівноваги й рівноважні концентрації. Якщо підвищення температури не тільки прискорює процес, але й зсуває рівновагу, то каталізатор лише змінює час його досягнення; він тим менший, чим активнішим є каталізатор. Активність каталізатора дуже залежить від методики його виготовлення. Чим більш пухкою, нестійкою й великою є його поверхня, тим більшою є його активність.

Дія каталізатора пов'язана з тим, що він вступає до взаємодії з речовинами, що реагують, з утворенням проміжних продуктів, і тим самим спрямовує процес за новим реакційним шляхом. Складні каталітичні процеси протікають за декількома напрямками з утворенням різних продуктів, але в будь-якому випадку повинна виконуватись умова $\Delta G < 0$.

Про проміжні продукти зазвичай роблять висновок за непрямими ознаками, безпосередньо зафіксувати їх удається лише у виняткових випадках. Дія каталізатора в основному пояснюється тим, що він, змінюючи механізм процесу, знижує енергію активації.

Під час гетерогенного каталізу істотну роль відіграє поглинання поверхнею каталізатора частинок, що реагують. Процес протікає за декількома стадіями. Початковими є дифузія частинок вихідних реагентів до каталізатора й поглинання їх його поверхнею (*активована адсорбція*). Останній процес

викликає наближення молекул і підвищення їхньої хімічної активності. При цьому під впливом силового поля атомів поверхні каталізатора змінюється структура електронних оболонок молекул і, як наслідок, знижується активаційний бар'єр – на каталізаторі відбувається реакція. Потім продукти взаємодії залишають каталізатор і, нарешті, за рахунок дифузії переходять до об'єму реакційної посудини. Найбільш повільна з цих стадій визначає швидкість процесу в цілому.

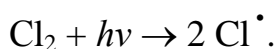
Процес формування проміжних поверхневих сполук відбувається на активних ділянках (*активні центри*) каталізатора. Для активності каталізатора важливими є не тільки наявність активних центрів, але й характер їхнього розташування. Чим більшою є геометрична відповідність між розташуванням атомів у молекулах вихідних речовин, що адсорбуються, і розташуванням активних центрів на поверхні каталізатора, тим активнішим є останній.

Ланцюгові реакції

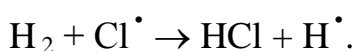
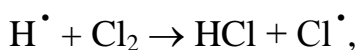
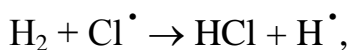
У хімії дуже розповсюджені так звані *ланцюгові реакції*. Ці реакції можуть бути викликані вільними радикалами, за рахунок яких відбувається перетворення неактивних молекул на активні. Теорія ланцюгових реакцій створена науковими працями М. Семенова та Р. Хіншельвуда.

Відрізняють два типи ланцюгових реакцій – з *нерозгалуженими* та з *розгалуженими ланцюгами*.

Прикладом реакцій першого типу є фотохімічний синтез хлороводню. Формування ланцюга починається з утворення радикалів



Під час розвитку ланцюга чергуються такі процеси:



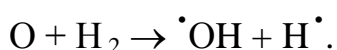
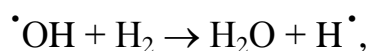
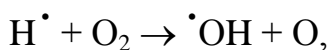
Обрив ланцюга відбувається внаслідок реакції рекомбінації



Узагальнимо цей приклад. Нехай за рахунок джерела енергії (світло, електричний розряд, нагрівання чи радіоактивне випромінювання) утворюються вільні радикали або атоми, які мають ненасичені валентності. Вони взаємодіють з вихідними молекулами, причому в кожній ланці знов утворюється нова активна частка. Шляхом попереминого повторення одних і тих самих елементарних процесів відбувається поширення реакційного ланцюга. Його довжина може бути дуже великою (у прикладі, що розглядається, на кожний поглинутий квант світла утворюється до 100 000 молекул HCl). Зіткнення двох однакових радикалів за умови, що енергія, яка виділяється при цьому, може бути віддана третьому тілу, призводить до обриву ланцюга. Причиною обриву ланцюга може бути також захват вільних радикалів стінкою реакційної посудини, взаємодія радикала з домішками та ін.

Процеси з розгалуженими ланцюгами відрізняються від розглянутих тим, що в них одинична реакція одного вільного радикала приводить до утворення більш ніж одного нового вільного радикала. Один з них продовжує первісний ланцюг, а інші (інші) – починають новий (нові).

Прикладом цього типу процесів може бути окиснення водню, яке за певних умов протікає таким чином:



Радикали, які утворюються у двох перших реакціях, забезпечують розвиток нерозгалуженого ланцюга, а атом Оксигену, що має дві вільні валентності, у третій реакції утворює два додаткових радикали, які починають розгалуження. Таким чином утворюється велика кількість вільних радикалів. Цим такі реакції відрізняються від процесів першого типу. "Розмноження" радикалів приводить до лавиноподібної течії процесу, яка може викликати вибух. Однак і в цих процесах відбувається обрив ланцюгів. Лише в тому випадку, коли темп розгалуження випереджає темп обриву, швидкість процесу бурхливо збільшується. Темп розгалуження ланцюга визначається кількістю зустрічей реакційно здатних частинок з молекулами вихідної речовини, тобто він є пропорційним концентрації речовини та об'єму посудини. Швидкість обриву складається з швидкості цього процесу на частинках домішок (вона пропорційна концентрації останніх) і швидкості обриву на стінках посудини

(пропорційна поверхні посудини). З цього випливає існування деяких граничних (критичних) умов. Зміна тиску, температури тощо викликає раптовий перехід від повільної течії процесу до вибуху.

ЛІТЕРАТУРА

1. Коровін Н.В. Общая химия.–М.: Высшая школа. 1998. – 541с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие [для вузов] / под ред. А.И. Ермакова. – [30-е изд., исправл.] – М.: Интеграл-Пресс. 2009. – 752с.
3. Кириченко В.І. Загальна хімія.–Київ.: Висща школа. 2005. – 639с.
4. Рейтер А.Г., Степаненко О.М., Басов В.П. Теоретичні розділи загальної хімії. Київ: 2003. – 350с.
5. Корчинський Г.А. Хімія. Вінниця, 2002 . – 525с.
6. Методичні вказівки до виконання самостійної роботи студентів з дисципліни “Хімія” (Розділ “Хімічна кінетика та хімічна рівновага”) для студентів усіх спеціальностей / Укладачі: Л.Є. Ісаєва, І.Ю. Лев – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2008.– 49с.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОТІКАННЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Лекція 3 – Хімічна рівновага. (2 години)

План лекції

1. Хімічна та фазова рівновага. Принцип Ле Шательє.
2. Правило фаз.

Хімічні та фазові рівноваги

Установлення стану хімічної рівноваги в гомогенній газовій реакції докладно було розглянуто раніше. Тут ми детальніше зупинимося на стані рівноваги в гетерогенних реакціях і фазових перетвореннях.

Якщо в стані рівноваги в газовій реакції одна чи декілька речовин знаходяться в рідкому чи твердому станах і не утворюють розчинів між собою або з іншими реагентами, то їхні концентрації в газовій фазі дорівнюють концентраціям їхньої насиченої пари й є для даної температури постійними величинами. Унаслідок цього вираз константи рівноваги в таких випадках може бути спрощеним.

Так, для реакції термічної дисоціації кальцій карбонату

$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$, коли б вона відбувалася як гомогенна реакція в газовій фазі, можна було б написати вираз константи рівноваги у вигляді:

$$K_C = \frac{C_{\text{CaO}} \cdot C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CaCO}_3}}. \quad (3.1)$$

Оскільки C_{CaO} і C_{CaCO_3} є для даної температури постійними величинами, то, переносючи їх до лівої частини рівняння й поєднуючи з K_C до однієї загальної константи, отримуємо

$$K'_C = C_{\text{CO}_2} \quad (3.2)$$

$$K'_C = \frac{K_C \cdot C_{\text{CaCO}_3}}{C_{\text{CaO}}}.$$

Ця рівність показує, що концентрація карбон (IV) оксиду, яка відповідає рівновазі, у цій реакції для кожної даної температури повинна бути постійною величиною, яка не залежить від кількості кальцій карбонату й кальцій оксиду в системі. Ця концентрація має назву *тиску* (або *пружності*) *дисоціації*. Аналогічний (3.2) вираз для константи рівноваги є характерним для всіх реакцій, в яких тільки один з компонентів знаходиться в газоподібному стані. Такими,

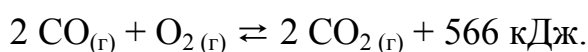
наприклад, є процеси термічної дисоціації багатьох карбонатів, гідрогенкарбонатів, кристалічних оксидів і сульфідів, які дуже поширені в металургійних процесах. Для всіх цих систем тиск дисоціації залежить тільки від температури і не залежить від кількості кристалічної чи рідкої фази, яка присутня в реакційній системі.

Загальні умови рівноваг фазових перетворень, якщо обмежитися галуззю невеликих тисків, можна висловити в досить простій формі. Під час рівноваги між чистою рідиною та її паром (а також під час рівноваги між твердою речовиною та її паром) швидкості процесів випаровування й конденсації однакові. Тиск пари, що відповідає такому стану, має назву *тиску насиченої пари* при даній температурі. Якщо тиск пари більш високий, то швидкість її конденсації перевищує швидкість випаровування; у процесі конденсації тиск її знижується, поки не досягне величини тиску насиченої пари. Швидкості конденсації та випаровування стають рівними, і досягається стан рівноваги. Якщо ж тиск пари нижчий за тиск насиченої пари, то швидкість випаровування рідини більша за швидкість конденсації пари. При цьому тиск пари зростає і, коли він досягне тиску насиченої пари, швидкості випаровування й конденсації стають рівними, і виникає стан рівноваги. Для даної чистої рідини тиск насиченої пари залежить тільки від температури.

Принцип Ле Шательє

Цей принцип, який інакше має назву *принципу зсуву рівноваги*, у загальному вигляді відбиває вплив зміни зовнішніх умов на положення рівноваги. Розглянемо його лише стосовно хімічних систем. Принцип Ле Шательє можна сформулювати таким чином: *якщо на систему, що знаходиться у стані рівноваги, вплинути ззовні і тим змінити умови, що визначають стан рівноваги, то в системі посилиться то з напрямків процесу, протікання якого послаблює вплив цієї дії, внаслідок чого положення рівноваги зсувається в тому ж напрямку.*

Розглянемо вплив зміни двох найважливіших факторів, що визначають положення рівноваги, – температури й тиску. Для прикладу візьмемо поширену в металургії систему, яка складається з карбон (II) оксиду, кисню та карбон (IV) оксиду, і знаходиться в рівновазі



Розглянемо спочатку, як буде зсуватися рівновага в цій системі під час підвищення температури. Реакція утворення карбон (IV) оксиду супроводжується виділенням теплоти (екзотермічна реакція); під час зворотної реакції теплота поглинається (ендотермічна реакція). Підвищення температури рівноважної системи можна здійснити, лише підводячи до системи теплоту ззовні. Такий вплив викличе посилення того з напрямків реакції, який супроводжується поглинанням теплоти, тобто процесу перетворення карбон (IV) оксиду на карбон (II) оксид, а це послабить вплив зовнішньої дії. Зниження температури, навпаки, зсуває рівновагу в бік утворення карбон (IV) оксиду. Підвищення температури завжди сприяє накопиченню тих речовин, які утворюються у даній реакції з поглинанням теплоти, тобто посилюється ендотермічний напрямок процесу, зниження температури діє в протилежному напрямку. Чим більшим тепловим ефектом супроводжується даний процес, тим сильніше зсувається рівновага зі зміною температури. У тих процесах, в яких тепловий ефект є малим, зсув рівноваги під час зміни температури є незначним.

Вплив тиску визначається зміною об'єму, яка відбувається в ході реакції. Для газових реакцій зміну об'єму можна приблизно визначити, якщо взяти до уваги, що об'єм 1 моль різних газів за однакових температури й тиску є однаковим (закон Авогадро). Для реакції, що розглядається, можна прийняти, що з двох об'ємів карбон (II) оксиду і одного об'єму кисню утворюється два об'єми карбон (IV) оксиду, тобто протікання реакції в прямому напрямку супроводжується зменшенням об'єму в півтора рази. При зворотній реакції об'єм у стільки ж разів збільшується.

Підвищення тиску при постійній температурі та постійній кількості речовин, що реагують, може відбутися тільки під час стискання системи, тобто при зменшенні об'єму. Такий вплив викличе посилення в системі того з напрямків процесу, який супроводжується зменшенням об'єму, тобто у даному випадку процесу утворення карбон (IV) оксиду, і це послабить вплив зовнішньої дії. Підвищення тиску сприяє утворенню речовин, які за даних умов займають менший об'єм, тобто посилює той з напрямків процесу, який супроводжується зменшенням об'єму; зниження тиску діє в протилежному напрямку. Чутливість стану рівноваги до зміни тиску є тим більшою, чим більшою зміною об'єму супроводжується даний процес. Значні зміни об'єму можуть відбуватися тільки в реакціях за участю газів, тобто коли хоча б один з компонентів знаходиться в газоподібному стані.

Такі значні зміни кількості газоподібних речовин відбуваються, наприклад, під час виплавки чавуну, тому доменна піч, у якій відбувається цей процес, має специфічну конфігурацію (рис. 3.3).

У процесах, які протікають у конденсованих фазах, тобто коли жоден з компонентів не є газом, і тому значних змін об'єму відбуватися не може, зміна тиску не викликає значних зсувів рівноваги.

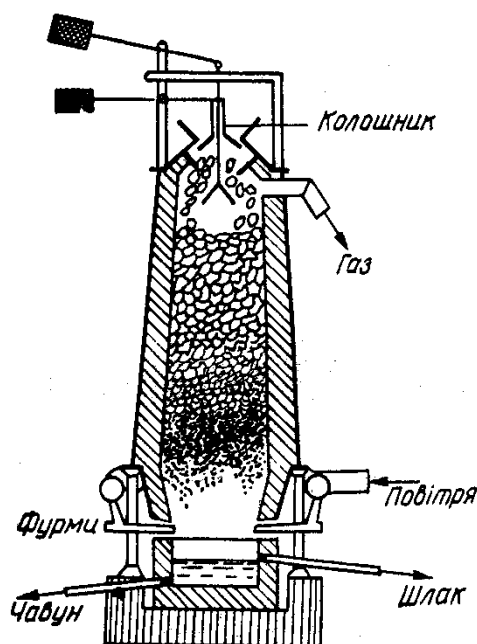


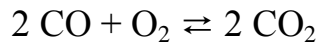
Рис. 3.3. Типовий профіль доменної печі

Правило фаз

Правило фаз є одним з найбільш загальних законів, який відноситься до гетерогенних рівноваг (фазових і хімічних) і широко використовується в теорії металургійних процесів, металознавстві, фізичній хімії силікатів та в інших наукових дисциплінах для опису властивостей складних систем.

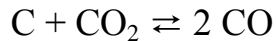
Під час розглядання рівноваг між фазами і, зокрема, для застосування правила фаз, велику роль відіграє кількість незалежних складових частин системи, тобто *кількість незалежних компонентів*. При розгляданні суто фазових рівноваг, тобто коли в системі не відбуваються хімічні реакції, поняття незалежного компонента співпадає з поняттям компонента. Але для хімічної системи, тобто для системи, в якій протікають хімічні реакції, ці поняття не співпадають.

Під час взаємодії за рівнянням



у стані рівноваги знаходяться три компоненти – CO, O₂ й CO₂, але з них тільки будь-які два компоненти є незалежними, оскільки відносні кількості кожної з цих трьох речовин під час рівноваги взаємно пов'язані. Якщо задано концентрації будь-яких двох з цих речовин, то цим визначається і концентрація третьої речовини, тобто вона не є незалежною.

Так само в реакції



є три компоненти, а незалежних – тільки два, оскільки наявність (і вміст) будь-якої із цих складових частин визначається двома іншими.

Лід, рідка вода й водяна пара можуть існувати сумісно тільки при температурі +0,0100⁰C і тиску 610,5 Па (див. рис. 3.4). При щонайменшій зміні температури чи тиску в рівновазі може залишитися не більше двох фаз, тобто відбудеться перетворення води на лід чи пару, або конденсація пари чи плавлення льоду. Таким чином, у даному випадку не можна змінювати температуру чи тиск, не викликавши тим самим зміну кількості фаз системи. Для рівноваги між двома фазами, наприклад, між рідкою водою й водяною парою (без льоду) є більше можливостей, ніж для сумісного існування трьох фаз – води, льоду й пари. Рідка вода й пара можуть знаходитися в рівновазі при різних температурах і тисках. Однак при рівновазі кожному тиску відповідає певна температура і кожній температурі – суворо визначений тиск.

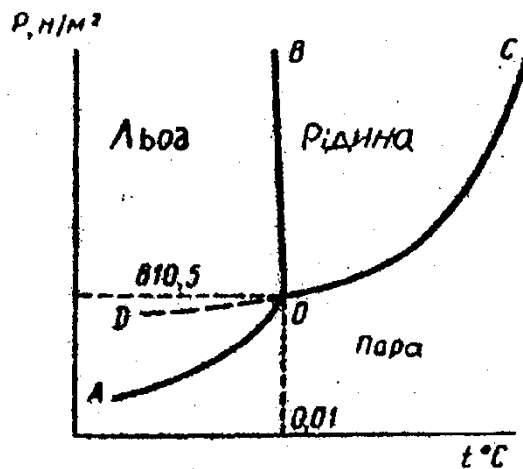


Рис. 3.4. Діаграма стану води

Таким чином, не змінюючи кількості фаз системи, можна в певних межах довільно змінювати температуру чи тиск, і тим самим визначається необхідна зміна іншого параметра. Зміна одного з параметрів без відповідної зміни іншого приведе до зникнення однієї з фаз.

Кількість умов (температура, тиск, концентрація), які можна довільно змінювати в певних межах, не змінюючи цим кількості чи виду фаз системи, має назву *кількості ступенів свободи*. Для системи лід – вода – пара кількість ступенів свободи дорівнює нулю; для системи вода – пара існує один ступінь свободи.

Кількість ступенів свободи характеризує так звану *варіантність системи*. Системи, що мають один ступінь свободи, мають назву *моноваріантних*, або *одноваріантних*. У таких системах можна довільно змінювати в деяких межах одну з умов, що визначає стан системи, не викликаючи цим зміну кількості чи виду фаз системи. Але кожному даному значенню будь-якого з цих факторів під час рівноваги між даними фазами відповідають суворо визначені значення інших параметрів.

Системи з двома ступенями свободи мають назву *біваріантних*, або *двоваріантних*. У таких системах можна довільно змінювати в певних межах дві з указаних вище умов.

Правилом фаз встановлюється, що в рівноважній системі кількість фаз Φ , кількість ступенів свободи C і кількість незалежних компонентів K пов'язані простим співвідношенням

$$C + \Phi = K + 2, \quad (3.1)$$

звідки

$$C = K - \Phi + 2, \quad (3.2)$$

тобто кількість ступенів свободи дорівнює кількості незалежних компонентів за винятком кількості фаз плюс два.

Правило фаз є справедливим для будь-яких гетерогенних рівноваг (хімічних реакцій у гетерогенних системах і суто фазових рівноваг).

ЛІТЕРАТУРА

1. Коровін Н.В. Общая химия.–М.: Высшая школа. 1998. – 541с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие [для вузов] / под ред. А.И. Ермакова. – [30-е изд., исправл.] – М.: Интеграл-Пресс. 2009. – 752с.
3. Кириченко В.І. Загальна хімія.–Київ.: Висща школа. 2005. – 639с.
4. Рейтер А.Г., Степаненко О.М., Басов В.П. Теоретичні розділи загальної хімії. Київ: 2003. – 350с.
5. Корчинський Г.А. Хімія. Вінниця, 2002 . – 525с.
6. Методичні вказівки до виконання самостійної роботи студентів з дисципліни “Хімія” (Розділ “Хімічна кінетика та хімічна рівновага”) для студентів усіх спеціальностей / Укладачі: Л.Є. Ісаєва, І.Ю. Лев – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2008.– 49с.