



Д. Ж. А. КЕМПБЕЛ

**Почему
происходят
химические
реакции?**



ИЗДАТЕЛЬСТВО
« М И Р »

WHY DO CHEMICAL
REACTIONS OCCURS?

J. ARTHUR CAMPBELL
Harvey Mudd College

PRENTICE-HALL, INC., ENGLEWOOD CLIFFS, N. Y.

1965

ДЖ. А. КЕМПБЕЛ

Почему происходят химические реакции?

Перевод с английского

Г. Д. САХАРОВА

Под редакцией

канд. хим. наук А. С. ГУДКОВОЙ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА 1967

По теме и своеобразному подходу к ней книга в мировой научно-популярной литературе уникальна. Автор вводит читателя в мир химических реакций как механизмов разрушения и образования межатомных связей. Изложение начинается с серии оригинально задуманных и доступных опытов. Опираясь на эти опыты, автор подводит читателя к эмпирическим законам химической кинетики, затем от главы к главе обсуждение механизма химических реакций все более углубляется и, наконец, автор подходит к обобщенному представлению о химической связи и дает термодинамические характеристики химических реакций.

Несмотря на широкий теоретический аспект проблемы, книга доступна читателю, знакомому с химией, физикой и математикой в объеме средней школы. Изложение отличается простотой и убедительностью. Книга будет интересна и полезна учащимся и преподавателям старших классов средней школы, студентам высших учебных заведений, а также самому широкому кругу читателей, интересующихся вопросами химии.

Инд. 2-5-1

ПРЕДИСЛОВИЕ

Уже само название книги, несомненно, вызовет интерес у любого читателя независимо от его специальности. И действительно, тема книги — почему происходят химические реакции — и оригинальное решение этой сложнейшей проблемы необычны для научно-популярной литературы. В этом смысле книга уникальна, тем более что она доступна любому читателю, знакомому с основными естественными науками (математикой, физикой и химией) лишь в объеме средней школы.

Автор применяет очень своеобразный прием раскрытия секретов химических процессов, подключая к «следовательской» работе самих читателей и тем самым способствуя развитию их творческих способностей и научного мышления. Беря за основу очень наглядные и доступные опыты, автор подводит читателя к выводу важнейших физико-химических законов протекания реакций: закона постоянства массы и энергии, зависимости скорости химической реакции от концентрации исходных реагентов, катализаторов и температуры, к понятию о механизме реакций. Удивительно просто читатель подходит к пониманию физического смысла таких сложнейших понятий, как энергия активации, «энтропия активации», и постепенно мир химических реакций раскрывается

перед нами как процессы разрушения и образования межатомных связей, как процессы, равновесие которых сдвигается в сторону «максимальной хаотичности».

Книга очень современна и будет полезна не только учащимся старших классов средней школы, интересующимся химической наукой, но также студентам и преподавателям химии в высших учебных заведениях и научным работникам различных специальностей.

А. Гудкова

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Большую часть научных представлений, и в частности из области химии, учащиеся получают в первый год обучения в колледже или даже в старших классах средней школы. Но одной важной мысли — о значении беспорядка или *энтропии* при определении характера процессов и вероятности их протекания — уделяется недостаточно внимания. Понятие энтропии, которое в большинстве курсов вводится на основе рассмотрения тепловых машин, больше пугает, чем просвещает студентов. Кроме того, остается недостаточно ясным соотношение между адиабатическими и изотермическими процессами и химическими реакциями.

Большинство научных понятий дается учащимся сначала в полуколичественной форме, даже на основе интуиции. Понятие энергии сопровождает учащихся в течение всего обучения. Понятие эволюции вошло в обиходный язык. Понятие о подвижном равновесии проникает в нашу речь. А представление о росте энтропии во всех естественных процессах используется в разговорной речи меньше чем одним процентом образованных людей всего мира.

В этой книге я попытался связать представление об энергии с представлением о беспорядке таким образом,

чтобы ими могли пользоваться более полно даже учащиеся средней школы, немного знакомые с современными курсами химии и физики.

Эта монография может быть использована для дополнительного чтения или как часть курса химии первого года обучения в высших учебных заведениях. Научный и математический уровень книги выбран в расчете на среднего учащегося. Знакомство с этой книгой должно послужить основой для более полного изучения этого вопроса в научном и математическом отношении.

Большая часть этих материалов основывается на работах, подготовленных к съезду Организации экономической взаимопомощи и развития, который происходил во Фраскати в декабре 1961 г. Я выражаю глубокую признательность моим коллегам на этом съезде за значительный вклад, который они внесли в эту книгу. Я благодарю профессора Осаму Хаяси и его коллег из университета в Киото, а также мою жену, создавших благоприятную обстановку, благодаря которой я смог выполнить эту работу.

Дж. Артур Кемпбел

Клермонт, Калифорния

1.

РЕАКЦИИ И ИЗМЕНЕНИЯ

Первые сообщения о том, что вещества состоят из атомов, появились в древней Греции больше 2000 лет назад. Теперь это представление общепринято. Можно сказать, что на нем основаны почти все научные рассуждения. Считается, в частности, что атомы, из которых состоят все вещества, притягивают и отталкивают друг друга. И мы принимаем, что силы, действующие между атомами, приводят к образованию химических связей, которые удерживают атомы вместе.

Химической реакцией можно считать любое изменение вещества, при котором образуются или разрываются связи между атомами. Тогда оказывается, что почти все изменения, с которыми приходится сталкиваться, включают химические реакции. Конечно, некоторые типы изменений происходят внутри атома, без образования или разрушения связей между атомами. К ним относятся процессы, ведущие к испусканию света в неоновых трубках, в обычных осветительных лампах и в звездах, а также некоторые радиоактивные превращения. Но если не рассматривать такие случаи, то подавляющее большинство изменений веществ оказывается химическими реакциями.

Печатание этой книги, изготовление бумаги для нее, физиологические изменения в вашем теле, когда вы читаете или держите ее, горение или тление, которые в конце концов уничтожат ее, — все эти процессы включают химические реакции. Человек наблюдал такие процессы в течение десятков тысяч лет. Он научился управлять ими частью для своей пользы, частью себе во вред. Это

управление обычно основывалось на эмпирических правилах, которые оправдывались на практике, но казались не связанными между собой. Но по мере того, как природные явления изучались все более и более подробно, накапливались все новые доказательства того, что большинство явлений может быть понято на основе сравнительно небольшого числа закономерностей, правил или идей. Важными примерами таких идей являются представления об атомах, о химической связи между ними и о том, что разрыв и образование таких связей вызывает превращения веществ.

Мысль о том, что атомы удерживаются друг около друга химическими связями, которые могут изменяться, легко объясняет сам факт превращений веществ. Но она не объясняет, почему одни превращения происходят, а другие нет. Кроме того, она не дает оснований для регулирования условий, которые влияют на эти превращения. Наконец, она не объясняет, почему происходит каждая данная реакция.

Многочисленные наблюдения показывают, что древесина горит на воздухе, а стекло не горит, железо ржавеет, а золото не ржавеет, что сахар усваивается человеком, а опилки нет, что хлор энергично соединяется с раскаленным вольфрамом, а азот и неон нет и т. д.

Естественно, что лампочки с вольфрамовой нитью накала наполняют обычно азотом или неоном, но никак не хлором. В то время как первые два газа увеличивают срок службы лампочки, хлор резко уменьшил бы его. Для того чтобы сделать лампочку, нам не нужно знать, почему эти вещества ведут себя так различно, но многие считают такое знание очень важным. И еще больше людей использует новые вещества, которые в конечном счете всегда появлялись в результате разработки идей, которые обобщают и объясняют ранее непонятные наблюдения. Например, мы знаем теперь, как уменьшить опасность горения дерева или ржавления железа, именно потому, что нам известно многое о реакциях, которые при этом происходят. По этой же причине мы знаем, как превратить опилки в усвояемую пищу и почему одни газы реагируют с раскаленной вольфрамовой проволокой, а другие нет. Такие открытия дают возможность понимать

окружающий нас мир и управлять им. Вместе с многими другими наблюдениями они позволяют понять, почему происходят химические реакции.

Однако легкого ответа на последний вопрос простые наблюдения над реакциями не дают. Так, железная обшивка домы ржавеет, в то время как внутри домы ржавчина превращается в металлическое железо. Эти две реакции происходят всего лишь в нескольких сантиметрах друг от друга, но в противоположных направлениях. Почему в одном случае протекает одна реакция, а в другом — другая? В одном месте деревья гниют в присутствии кислорода, образуя углекислый газ и воду, а в другом месте вода и углекислый газ, только что выделенные гниющим деревом, превращаются в новую древесину и кислород. Несомненно, что в природе происходит и то и другое. Даже одно и то же дерево может одновременно гнить и расти. Внешние условия сходны, однако две химические реакции происходят в противоположных направлениях. Каким образом получается, что обе реакции существуют в природе?

Законы сохранения

Большинство великих научных открытий было сделано с тех пор, как при исследовании природных явлений люди начали проводить количественные измерения. В химии одним из таких наиболее ранних измерений было сравнение масс исходных веществ и продуктов реакции. Такие измерения повторялись многократно и показали, что в ходе химической реакции не происходит заметного изменения массы. Некоторые типичные результаты измерений показаны в табл. 1. (Они были получены Морлеем приблизительно сто лет тому назад.)

Мы видим, что в пределах ошибок данных измерений $\pm 0,008$ г, что составляет приблизительно 2 части на 10 000, или 0,02%, никакого изменения массы не происходит.

Постоянство массы было отмечено в огромном числе точных аналитических опытов. Эти результаты были обобщены в утверждении, что масса всегда сохраняется и никогда не меняется. Но если масса сохраняется при

Таблица 1

Вес в граммах газообразного водорода, газообразного кислорода и воды, полученной при их взаимодействии:
 Водород + Кислород = Вода

I Вес водорода	II Вес кислорода	III Суммарный вес кислорода и водорода I+II	IV Вес воды	V Разница в весе III—IV
3,2559	25,8531	29,1090	29,1052	+0,0038
3,8382	30,4700	34,3082	34,3151	-0,0069
3,8523	30,5818	34,4341	34,4327	+0,0014
3,8211	30,3429	34,1640	34,1559	+0,0081

любых химических реакциях, то ее изучение не может прояснить вопроса о том, почему одни реакции происходят, а другие нет. Это изучение не дает указаний о том, в каком направлении пойдет химическая реакция.

Известно много «законов» сохранения. Сохраняется не только масса. Сохраняются также электрический заряд, число атомов, момент количества движения, количество движения, энергия и ряд других величин. Но их изучение не может нам дать нужные сведения именно потому, что все эти величины остаются неизменными при всех химических реакциях.

Можно сказать, что химические реакции происходят, несмотря на то что масса, электрический заряд, энергия, число атомов и т. д. остаются неизменными.

(Очень точные измерения показали, что многие из этих законов сохранения выполняются в действительности не очень точно. В настоящее время установлено, что ни масса, ни энергия сами по себе не остаются в точности неизменными в процессе превращения веществ. Правильнее сказать, что остается неизменной величина, зависящая и от массы и от энергии. Но для наших целей эта «неточность» несущественна. Ведь она не меняет того положения, что ни направление превращения, ни сам факт превращения не могут быть объяснены на основе величин, которые при этом превращении остаются неизменными. Эти величины не могут объяснить изменений веществ, но они ограничивают число возможных типов изменений.)

Несмотря на это, очень важно изучать энергетическую сторону химических реакций. Дело в том, что может изменяться распределение энергии между веществами, хотя полная энергия всей системы и остается неизменной. Изменение распределения энергии дает ценные сведения о силах, действующих в ходе реакции. Точные измерения показывают, например, что при соприкосновении холодного и горячего тел не происходит изменения полной энергии системы. Но мы замечаем, что при этом горячее тело всегда охлаждается, а холодное нагревается, пока оба тела не примут одинаковую температуру. Итак, распределение энергии изменилось. В действительности, перераспределение такого типа происходит при всяком соприкосновении холодного и горячего тел. Мы используем это обобщение, для того чтобы предсказать направление, в котором пойдет такая «реакция». Мы говорим, что этот процесс происходит потому, что тепло всегда передается от более горячего тела к более холодному. К сожалению, при этом мы редко разьясняем точно, что значит выражение «тепло передается».

Подобно энергии, при химической реакции перераспределяются и атомы, и это перераспределение очень важно, хотя общее число атомов не меняется. Оно дает указания на то, как происходит химическая реакция.

Итак, величины, которые остаются неизменными, не могут сами по себе дать сведения о превращении или направлении превращения. Но их перераспределение может быть (и часто бывает) очень важным для понимания реакции.

Возникает вопрос, почему эти перераспределения происходят? Что представляет собой химическое превращение? Как может протекать химическая реакция, чтобы при этом соблюдались требования законов сохранения?

Механизм реакции и глубина превращения

Вопрос о том, почему происходят химические реакции, упрощается, если рассматривать отдельно два аспекта этой проблемы: 1) механизм, по которому происходит превращение, и 2) глубина превращения реакции,

Под механизмом реакции мы понимаем то, через какую стадию или ряд стадий должны пройти исходные вещества, чтобы превратиться в конечные продукты. Например, «механизм» игры в кегли состоит в том, чтобы пойти на игровую площадку, выбрать шар, катить его по направлению к кеглям так, чтобы он сбил их, и т. д. Полный, или суммарный, эффект состоит в выполнении удара. Он достигается при помощи сложного механизма через ряд стадий.

Каждая стадия для своего успешного завершения требует, чтобы произошли все предыдущие стадии. Сумма эффектов всех стадий дает полный, или суммарный, эффект процесса. Каждая стадия сама по себе является более простой реакцией, чем суммарная. Поэтому каждую стадию легче понять, чем суммарный процесс (если можно выяснить, из каких стадий он состоит). В некоторых случаях оказывается невозможным определить природу каждой стадии. Но даже в этих случаях знание только части стадий может заметно облегчить понимание основных свойств процесса в целом.

Глубина превращения характеризует следующее: насколько (в какой мере) исходные вещества превращаются в продукты реакции. В случае игры в кегли степень превращения измеряется числом сбитых кеглей. Если после реакции анализ не обнаруживает измеримых количеств какого-либо из исходных веществ (хотя бы одного), то говорят, что реакция «прошла до конца». Если после реакции не удастся обнаружить измеримых количеств продуктов реакции, то говорят, что «реакция не происходит». В случае нашей аналогии с игрой в кегли «удар» соответствует полной реакции, а промах — отсутствию реакции.

Понятно, что возможность обнаружить незначительные количества исходных веществ или продуктов реакции зависит от чувствительности применяемого аналитического метода. Очень чувствительные методы дают возможность обнаружить самые ничтожные признаки протекания реакции. Они также позволяют выяснить, что хотя в какой-то данной реакции исходные вещества в большой мере превратились в конечные продукты, все же реакция прошла не полностью. Забегая вперед, укажем, что изме-

рения при помощи очень чувствительных методов и расчеты, основанные на лучших имеющихся данных, привели химиков к убеждению, что, во-первых, все мыслимые реакции в какой-то степени происходят и, во-вторых, не существует реакций, идущих полностью до конца. Однако часто удобнее говорить, что одни реакции совсем не идут, другие идут в ограниченной степени, а третьи потребляют исходные вещества полностью.

Одним из важнейших методов исследования механизма реакций является изучение химической кинетики. Под этим термином подразумевается изучение изменения концентрации образующихся продуктов в зависимости от времени, температуры и концентрации реагентов. Такое изучение может дать сведения о скорости реакции. Последние в свою очередь могут дать ценные сведения о механизме процесса. В некоторых случаях удается обнаружить вещества, промежуточные между исходными и конечными. Это позволяет судить о том, какие вещества участвуют в тех или иных промежуточных стадиях.

Степень превращения в разных реакциях удобнее всего рассматривать в связи с распределением энергии между исходными и конечными веществами. Этот путь возможен главным образом на основе применения химической термодинамики. Степень превращения оценивают, сравнивая количества исходных и конечных веществ. Это сравнение производится после того, как система (реакционная смесь) реагировала в течение времени, достаточного для прекращения реакции. В этих случаях говорят, что система пришла в равновесие относительно данной реакции.

Между скоростью реакции и ее механизмом, с одной стороны, и степенью превращения, соответствующей равновесию, с другой, не существует какой-либо общей строгой зависимости. Некоторые реакции с очень сложным механизмом, как, например, взаимодействие водорода с кислородом, протекают при комнатной температуре чрезвычайно медленно, но проходят практически до конца. Другие, с не менее сложным механизмом, как, например, усвоение глюкозы человеческим организмом, протекают почти до конца, но с большей скоростью. Третьи — такие, как растворение твердых веществ в воде, — проходят в

некоторых случаях в малой степени, но с большой скоростью.

Важно отличать малую глубину превращения реакции (например, в случае растворения многих веществ в воде) от малой кажущейся степени превращения, вызванной малой скоростью процесса (как в случае взаимодействия водорода с кислородом). Водород и кислород в конце концов прореагируют почти полностью, в то время как малорастворимое твердое вещество, сколько бы мы ни ждали, больше не растворится.

Сначала мы рассмотрим механизмы и скорости реакций, а затем вернемся к вопросу о глубине превращения и равновесии.

Вопросы

1. Перечислите межатомные связи, которые разрываются и образуются в перечисленных ниже случаях. Если ваш ответ будет «нет таких связей», то опишите, что же все-таки происходит, если связи остаются неизменными. Приблизительно укажите, какие из связей слабые, а какие сильные.

- а) Сгорание угля с образованием углекислого газа.
- б) Проведение черты на бумаге графитовым карандашом.
- в) Растворение сахара в воде.
- г) Ржавление железа.
- д) Растягивание резиновой полоски.
- е) Испускание γ -лучей радиоактивным железом.

2. Выберите три или четыре примера изменения веществ, которые вы наблюдаете каждый день. Объясните их с точки зрения образования и разрыва связей между атомами.

3. Химики непрерывно используют представление о том, что количество атомов остается постоянным (например, при составлении химических уравнений). А ведь число атомов во Вселенной непрерывно меняется из-за их расщепления и слияния. Почему же химики так успешно используют представление о постоянстве числа атомов?

4. Опишите *суммарную реакцию* и *стадии* какого-либо процесса. Соответствует ли ваш ответ утверждению, что «суммарную реакцию легче описать, а стадии легче понять».

5. Назовите несколько примеров превращений, которые происходят медленно, но в конце концов проходят почти полностью. Приведите несколько примеров изменений, которые происходят быстро, но при этом быстро доходят до измеримого равновесия между исходными и конечными веществами. Замечаете ли вы в каждой из этих групп какую-нибудь закономерность, которая позволила бы вам указать, почему данное превращение относится к той или иной группе?

2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ РЕАКЦИИ

Источником большинства научных идей является эксперимент. Поэтому, для того чтобы понять, почему происходят химические реакции, давайте обсудим следующий опыт. Литровую колбу наполним наполовину водой и растворим в ней 10 г едкого натра. Затем добавим в раствор 10 г декстрозы (глюкозы) и дадим ей раствориться. После этого прильем к раствору приблизительно 1 мл 1%-ного спиртового раствора красителя метиленовой сини (другое название «метиленовый голубой»). Полученный раствор после стояния в закрытой колбе обесцвечивается.

При поверхностном наблюдении трудно заметить что-либо необычное в неподвижном растворе. Однако при встряхивании содержимое колбы становится густо-синим. Эта окраска исчезает при стоянии, но появляется при повторном встряхивании. Этот цикл (встряхивание прозрачного бесцветного раствора с получением окрашенного и его обесцвечивание при стоянии) может быть повторен много раз. Почему же происходит эта реакция?

Читатель лучше всего изучит этот вопрос, если перестанет быть просто читателем, а сделается экспериментатором. Необходимые для опыта вещества он может достать в аптеке. Сам опыт надежен, но если неряшливый экспериментатор просыплет реактивы, то синяя окраска может не исчезнуть. Результаты личных наблюдений, исследование закономерностей, попытка объяснить их понятным для других способом — все это очень важно. Даже если ничего не знать о химическом составе содержимого колбы, не знать названий формул присутствующих веществ и даже их количеств — все равно можно на осно-

вании наблюдений прийти к существенным выводам о механизме протекающих реакций.

Давайте примем, что мы не знаем содержимого колбы, а можем только делать наблюдения и пытаться их объяснить. Такой подход подчеркивает важность тщательных экспериментальных наблюдений.

Некоторые экспериментальные наблюдения

Мы начинаем с рассмотрения колбы, содержащей бесцветную жидкость. Эта жидкость вполне может быть индивидуальным веществом, например водой, бензолом или спиртом, но не глицерином: покачивая колбу, мы видим, что жидкость не сиропообразна. Если жидкость сильно встряхнуть, она становится синей. Почему?

Можно предположить, что происходит какая-то реакция между жидкостью и пробкой. Но если мы встряхнем колбу так, чтобы жидкость не соприкасалась с пробкой, результат будет тем же самым. С другой стороны, если мы перевернем колбу без встряхивания, то пробка будет касаться жидкости, а синяя окраска не появится. Дело и не в том, что при встряхивании увеличивается контакт жидкости со стенками колбы. Ведь вращая колбу, мы можем заставить жидкость кружиться, образуя воронку и увеличивая контакт со стеклом. Но при этом окраска не появится.

Можно предположить, что дело в повышении температуры. Ведь за счет энергии, которую мы передаем жидкости при встряхивании, она слегка нагревается и, очевидно, окрашивается в синий цвет. А исчезновение окраски, когда мы перестаем встряхивать колбу, объясняется, вероятно, тем, что температура жидкости снова понижается. Заметьте, что это предположение объясняет оба изменения, а не только «реакцию посинения». Но верно ли это объяснение? Оно основано на мысли, что колба нагревается при встряхивании. Однако нагреть колбу можно и другим путем. Такое малое повышение температуры, какое вызывается встряхиванием, может быть вызвано, например, простым прикосновением руки к колбе. Однако при этом синяя окраска не появляется. Даже сильное нагревание или охлаждение не вызывает окраски. Поэтому

мысль, что в нашем опыте важна температура, соответствует лишь части экспериментальных данных и должна быть отброшена.

Мы сконцентрировали свое внимание на жидкости. Но в колбе, кроме нее, может содержаться и газ. При встряхивании содержимого жидкость и газ могут смешаться, прореагировать и дать окрашивание. Это также согласуется с тем, что простое вращение колбы и переворачивание ее без смещения газа и жидкости не вызывают окраски. Какие дальнейшие опыты можно провести для проверки возможной роли какого-нибудь присутствующего газа?

Один из способов решения проблем — сочетание обдумывания с действием. Если верно, что синяя окраска появляется при контакте между газом и жидкостью, то что можно обнаружить при тщательном наблюдении неподвижной колбы? Помимо всего прочего, газ и жидкость непрерывно находятся в соприкосновении на разделяющей их границе. Если для нашей реакции достаточен простой контакт между газом и жидкостью, то поверхность



Рис. 1. На поверхности жидкости всегда имеется тонкий синий слой, даже когда вся масса жидкости бесцветна.

раздела должна быть окрашенной. Рассмотрим теперь неподвижную колбу. Мы в самом деле заметим в верхней части жидкости тонкий (иногда очень тонкий) синий слой (см. рис. 1). Если осторожно перевернуть колбу, то окрашенный слой разобьется на отдельные синие струйки, которые смешаются с остальной жидкостью и исчез-

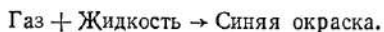
нут. Итак, наше предположение подтвердилось. Это делает более достоверной мысль, что синюю окраску дает смешение газа и жидкости.

Но, может быть, тонкий синий слой, смешиваясь с остальной жидкостью, при встряхивании просто окрашивает ее, а при стоянии всплывает?

И в этом случае для выбора между разными толкованиями есть разные методы. Один из них состоит в том, чтобы после встряхивания тщательно наблюдать, как исчезает синяя окраска. Если синий слой действительно «отстаивается», то окраска должна исчезать прежде всего внизу колбы и постепенно сгущаться кверху. Иногда это можно проверить, особенно если взять длинногорлую колбу и держать ее при обесцвечивании синей окраски перевернутой. Оказывается, что окраска меняется равномерно по всей жидкости. Отстаивания синего слоя не наблюдается.

До сих пор мы говорили об экспериментальных доказательствах, полученных с колбой, которая все время была закрыта пробкой. Открывание колбы может, конечно, изменить содержимое колбы. При этом изменятся условия опыта. Однако, если мы решим пойти на этот риск, мы можем заменить газ в колбе воздухом и снова провести опыт. Появление и исчезновение синей окраски наблюдается по-прежнему. Но мы этого не обнаружим, если попробуем использовать другой газ, например светильный — наиболее легко доступный. Все это делает нашу мысль о смешении газа и жидкости более достоверной. Это показывает также, что не все газы реагируют с жидкостью в колбе. Откачивание колбы тоже устраняет образование синей окраски. Это служит дальнейшим подтверждением необходимости присутствия газа, сходного с одним из газов воздуха.

Теперь мы можем написать в предварительной форме «химическое уравнение» нашей реакции:



Для химической реакции необходим контакт участвующих в ней веществ. «Контакт» в макроскопическом масштабе означает «столкновения» в масштабе молекул, поскольку молекулы находятся в движении. Таким обра-

зом, только сталкивающиеся молекулы могут вступать в реакцию. Если они не сталкиваются (неподвижная колба или колба, не содержащая нужного газа), то реакции нет. Итак, первым условием, необходимым для осуществления химической реакции, является столкновение молекул или контакт между ними.

Но что можно сказать про реакцию исчезновения окраски? Может быть, она является просто обратной реакцией по отношению к той, которая только что была написана. Иными словами: может быть, газ просто выходит из жидкости и она возвращается в исходное состояние? Фактически мы уже разрешили этот вопрос, когда исследовали возможность отстаивания в нашей системе. Тогда мы наблюдали, что окраска исчезает одновременно по всему объему жидкости. А ведь если бы изменение окраски вызывалось выделением газа из жидкости, то было бы по-другому. Окраска исчезала бы сначала на дне колбы, а затем бесцветная зона более или менее медленно продвигалась бы кверху колбы, по мере того как поднимающийся газ окончательно уходил бы из раствора.

В химии является аксиомой (хотя здесь мы это скорее отметим, чем докажем), что реакции не могут быть направлены в обратную сторону при совершенно неизменных внешних условиях. Это верно, что пузырьки газа, смешавшиеся с жидкостью при встряхивании, могут выделиться из нее при стоянии. Но если при встряхивании газ растворился в жидкости, то он не выделится при стоянии. В нашей же колбе произошла, кроме того, реакция. Об этом говорит изменение цвета, т. е. образование нового синего вещества при смешении газа и жидкости. В таком случае, согласно аксиоме, синий продукт не исчезнет сам по себе, давая исходные вещества, если нет некоторого изменения условий или какой-то реакции с другими веществами. Химические реакции, вообще говоря, обратимы, но не в том смысле, что сначала идут в одну сторону (например, в сторону образования синего продукта), а затем — без изменения внешних условий — в обратную.

Поскольку газ только поглощается раствором и не выделяется из него, мы должны заключить, что он как-то расходуется в растворе. Но в таком случае давление газа

над раствором должно падать. Это легко проверить. Для этого нужно при встряхивании слегка смочить внутреннюю часть пробки и затем слегка выдвинуть пробку из горла колбы. При этом можно заметить, что воздух входит пузырьками в колбу через жидкость, окружающую пробку. Значит, давление газа в колбе уменьшилось, что указывает на поглощение газа во время реакции.

Все дальнейшие опыты подтвердили бы, что для реакции требуется (и поглощается) одна из составных частей воздуха. Итак, реакция образования синего вещества действительно выражается уравнением

Газ (т. е. одна из составных частей воздуха) + Жидкость → Синее вещество.

Мы также установили, что реакция исчезновения синей окраски не есть просто обратная реакция по отношению к только что написанной. Значит, существует нечто (назовем это «нечто» X), что реагирует с синим веществом с образованием бесцветного продукта. Это можно выразить так:

Синее вещество + X → Бесцветное вещество.

Наблюдения над скоростью реакций

Можно заметить, хотя мы об этом и не говорили, и другие особенности реакции. Например, синяя окраска появляется при встряхивании не сразу, а через несколько секунд. Время, в течение которого раствор остается синим, зависит от интенсивности встряхивания и, по-видимому, прямо пропорционально продолжительности встряхивания. Ниже приведены некоторые относящиеся сюда данные:

Число встряхиваний	Продолжительность сохранения синей окраски, сек (точность ± 2 сек)	Продолжительность сохранения окраски
		Число встряхиваний
2	25	13
3	32	11
4	45	11
5	60	12
6	72	12

После двух встряхиваний время, в течение которого раствор остается синим, равно 25 сек, после четырех — время окрашивания увеличивается почти вдвое, а после трех — втрое и т. д. Нужно, однако, отметить, что *интенсивность* синего окрашивания не зависит от продолжительности встряхивания. Даже однократное встряхивание вызывает максимальную окраску. Дальнейшее встряхивание не усиливает ее интенсивность, а лишь увеличивает время, в течение которого раствор остается синим. Эти наблюдения представлены графически на рис. 2.

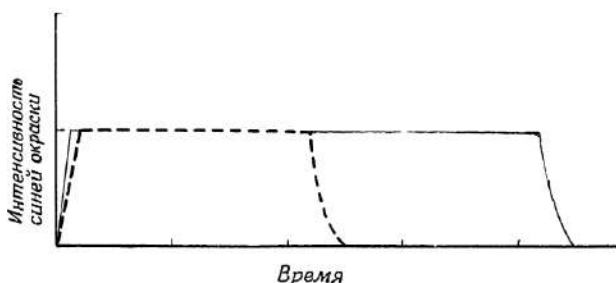


Рис. 2. После встряхивания синяя окраска быстро усиливается, а затем остается постоянной в течение некоторого времени. Это время зависит от продолжительности встряхивания. Но максимальное значение интенсивности окраски не зависит от продолжительности встряхивания. В конце концов жидкость снова становится прозрачной (см. данные опытов на стр. 23).

— — — после двух встряхиваний; — после четырех встряхиваний.

Опыты, в которых мы изучали реакцию в зависимости от времени, типичны для исследования скорости химических реакций. А это исследование является мощным методом определения механизма превращений, т. е. ряда стадий, через которые исходные вещества переходят в конечные.

Вспомним, что образование синей окраски происходит только в том случае, если газ и жидкость приходят в соприкосновение. Для того чтобы два атома или две молекулы прореагировали (т. е. для того, чтобы образовались или разрушились химические связи), нужно их столкновение. Каждый фактор, влияющий на число или тип мо-

лекулярных столкновений, может влиять на скорость реакции. С другой стороны, скорость реакции должна быть тесно связана с ее механизмом. Ведь механизм реакции показывает, какие молекулы сталкиваются и в какой последовательности эти столкновения должны происходить для образования конечных продуктов.

Итак, мы показали, что первая стадия реакции в колбе — это растворение некоторого газа в жидкости. Это растворение происходит при встряхивании. Но окраска жидкости появляется не сразу. Это может быть связано с необходимостью столкновения между молекулами растворенного газа и молекулами того вещества в жидкости, которое, вступая в реакцию с газом, дает синий продукт. То, что данная реакция не является мгновенной, означает, что для создания заметной концентрации синего вещества нужно определенное число столкновений. А то, что синяя окраска появляется не сразу, означает, что для этого числа столкновений нужно время. (Заметим, что мгновенных реакций не существует, так как для столкновений молекул нужно время.)

Мы можем представить первые две стадии предполагаемого механизма так:

Газ (в воздухе) \rightarrow Газ (растворенный в жидкости); (1)

Газ (растворенный в жидкости) + Жидкость \rightarrow Синее вещество. (2)

Можно подумать, что более длительное встряхивание приведет к большему растворению газа в жидкости согласно реакции (1). Значит, должно увеличиться число столкновений, а следовательно, по реакции (2), и концентрация синего вещества. Однако мерой его концентрации является интенсивность окраски. А мы видим, что эта интенсивность не зависит от числа встряхиваний, даже несмотря на то, что при увеличении этого числа растворяется больше газа (см. рис. 2).

Однако мы можем отметить, что, согласно уравнению (2), для образования синей окраски нужны два вещества: растворенный газ и какое-то вещество, содержащееся в жидкости. Возможно, что количество синего вещества зависит не от количества растворенного газа, а от количества вещества в жидкости, которое реагирует с газом. Обозначим это вещество Y, растворенный газ — G, синее

вещество — В. Тогда реакцию (2) можно написать так:

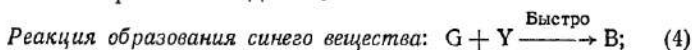


Как уже было сказано, интенсивность синей окраски не зависит от числа встряхиваний, и это указывает на то, что именно количество Y определяет количество синего вещества. Независимо от количества G в системе мы не можем в какой-то момент получить больше вещества B, чем могло бы образоваться по реакции с количеством вещества Y, имевшимся в начале опыта. Но давление газа в этих опытах падает незначительно. Это значит, что при встряхивании растворяется небольшое количество газа. Отсюда можно заключить, что концентрация Y в растворе очень мала.

Но пока мы еще не выяснили, почему более сильное встряхивание увеличивает время, в течение которого сохраняется *постоянная по интенсивности* синяя окраска.

Некоторые предположения относительно реакции

Естественно предположить, что при более сильном встряхивании растворяется больше газа. Поскольку газ в конце концов расходуется в растворе, то можно представить себе, что чем больше растворилось газа, тем больше требуется времени на его расходование. Но мы предположили, что одной из стадий этого процесса является реакция с Y [см. уравнение (3)]. Кроме того, на основе наших наблюдений мы пришли к выводу, что Y присутствует в системе в меньшем количестве, чем G. Как получается, что растворенный газ реагирует таким образом, что концентрация синего вещества остается постоянной во времени? Одна из возможностей такова:



Мы уже знаем, что хотя реакция (4) не мгновенна, тем не менее она проходит гораздо скорее, чем реакция (5). Ведь реакция образования синего вещества требует гораздо меньше времени, чем реакция его обесцвечива-

ния. Итак, по реакции (5) вещество Y регенерируется довольно медленно. Поэтому, образуясь, оно под действием растворенного газа G снова быстро превращается в синее вещество B . Таким образом, синяя окраска поддерживается на постоянном уровне все время, пока в растворе присутствует вещество G . Если колбу не встряхивать, то концентрация G в конце концов делается недостаточной для дальнейшего превращения Y в B . Тогда раствор станет бесцветным. Окраска в нем не появится до тех пор, пока новое встряхивание не внесет в него дополнительное количество вещества G .

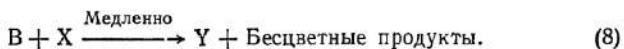
Суммарная скорость реакции обесцвечивания определяется скоростью медленной стадии (5), поскольку реакция (4) к этому времени уже прекращается.

Суммарную скорость реакции определяет скорость самой медленной стадии [как в нашем случае скорость стадии (5)]. Такая картина наблюдается в большинстве сложных реакций.

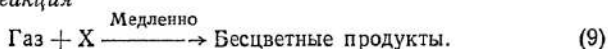
В этих случаях ситуация напоминает положение в канцеляриях. Руководитель канцелярии может читать корреспонденцию и диктовать ответы гораздо быстрее, чем машинистка их печатать. Если нанять больше руководителей, то работа быстрее не пойдет. Зато работу можно ускорить, наняв больше машинисток. Поэтому число машинисток в больших учреждениях превосходит число руководителей настолько, чтобы корреспонденция двигалась плавно и не скапливалась ни на какой «лимитирующей стадии». В научных лабораториях дело обстоит иначе. Один научный работник не может получить столько данных, чтобы обеспечить работой машинисток. Поэтому число научных работников превосходит число машинисток, если каждый из них работает в полную силу. При всех последовательных операциях суммарная скорость определяется скоростью самой медленной операции. В этих случаях система обязательно перестраивается таким образом, что концентрации исходных веществ на самой медленной стадии возрастают. При этом увеличивается число столкновений, а с ним и вероятность реакции. (В канцелярии этому соответствует положение, когда машинистке дают все больше и больше писем для печатания. Но машинистка может печатать в день лишь

определенное количество писем. Если их дают ей больше, то работа задерживается. Скорость работы машинистки ограничивает скорость всей работы. Здесь не сказывается возрастание «концентрации» писем, на которые нужно ответить.) Вообще суммарная скорость определяется концентрацией тех веществ, которые являются исходными для лимитирующей стадии.

Следовательно, можно предположить, что механизм реакции в колбе таков (назовем его механизм I):



Суммарная реакция



Напомним, что G — растворенный газ, Y — бесцветное вещество, присутствующее в исходном растворе, B — образующееся синее вещество, X — другое бесцветное вещество в исходном растворе.

Если наш анализ правилен, то можно увеличить скорость суммарной реакции в колбе, увеличив концентрацию X, так как вещество X участвует в медленной стадии. В самом деле, если мы удвоим концентрацию X, то удвоится и число столкновений молекул X с молекулами B. Из-за этого должна удвоиться скорость медленной стадии (8), а следовательно, и скорость суммарной реакции. В рассматриваемом нами случае X — глюкоза, и увеличение ее концентрации вдвое действительно удваивает скорость суммарной реакции. Аналогично повышение концентрации B вдвое также должно удвоить скорость медленной стадии (8) и суммарной реакции. Однако B является в данной реакции промежуточным веществом. Как удвоить его концентрацию? Один путь основан на том, что концентрация соединения B (придающего раствору синюю окраску) определяется, как мы помним, концентрацией Y. Если мы удвоим концентрацию Y, а затем будем встряхивать колбу так, чтобы в растворе бы-

ло достаточно G , то концентрация B должна удвоиться. Опыт показывает, что это действительно так. Интенсивность синей окраски и скорость суммарной реакции удваиваются, если удвоить концентрацию Y (которая называется метиленовой синью). В присутствии избытка G все вещество Y полностью превращается в B и действительная концентрация B равна исходной концентрации Y .

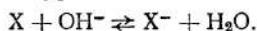
С другой стороны, поскольку именно Y является реагентом, определяющим скорость реакции, то увеличение концентрации G не влияет на скорость суммарной реакции; оно не увеличивает концентраций B и X — веществ, лимитирующих скорость. Удвоение концентрации G вызывает только удвоение времени, необходимого для завершения реакции, поскольку в этом случае при той же скорости реакции должно прореагировать двойное количество молекул G .

Проверка предполагаемого механизма

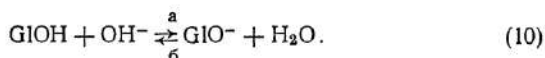
Итак, предполагаемый нами механизм I объясняет все явления, которые мы наблюдали при проведении опыта. Кроме того, он показывает роль каждого из веществ, содержащихся в колбе (за исключением едкого натра). Употребляя химические термины, мы можем сказать, что вода является жидкой средой, в которой происходит реакция, средой, которая дает возможность столкнуться молекулам бесцветной формы метиленовой сини (Y) и растворенного газа (кислорода из воздуха). При этом образуется промежуточное вещество синего цвета (B), которое, как мы считаем, сталкивается с молекулой глюкозы (X), образуя бесцветный продукт и само превращаясь в бесцветную форму метиленовой сини (Y). С этим механизмом согласуются результаты, полученные при изучении влияния изменения концентрации этих трех реагентов. Но зачем нужен едкий натр?

Предположим, что мы проведем опыты с разными концентрациями едкого натра. Мы обнаружим, что удвоение концентрации гидроксил-ионов удваивает скорость реакции. (Естественно предположить, что ион натрия не оказывает влияния на наш процесс.) Кроме того, оказыва-

ется, что в ходе реакции концентрация гидроксил-ионов не меняется. Известно, что глюкоза проявляет свойства слабой кислоты; в щелочных растворах она образует анионы глюкозы в незначительной концентрации. Этот процесс быстро доходит до равновесия и легко обратим. Мы можем написать уравнение



Чтобы постоянство числа атомов было более наглядным, мы можем изменить обозначения. В дальнейшем мы будем обозначать глюкозу не X, а GlOH. Тогда получится уравнение



Если химическая система приходит к равновесию, то как прямая реакция (а), так и обратная (б) проходят с равной скоростью. Эта скорость определяется концентрациями реагирующих веществ. В таких случаях всегда можно, пользуясь понятием константы равновесия, составить алгебраическое уравнение, связывающее эти концентрации.

Так, например, скорость, с которой GlOH и OH^- реагируют по реакции (а), пропорциональна концентрации GlOH и концентрации OH^- . Изменение концентрации как GlOH, так и OH^- будет вызывать соответствующее изменение вероятности их столкновений. Поэтому

$$(\text{Скорость})_a = k_a [\text{GlOH}] [\text{OH}^-]. \quad (10a)$$

Здесь k_a — константа (константа пропорциональности), а в квадратных скобках стоят концентрации GlOH и OH^- в растворе.

Скорость реакции (б) может быть выражена аналогичным уравнением:

$$(\text{Скорость})_б = k_б [\text{GlO}^-] [\text{H}_2\text{O}], \quad (10б)$$

где $k_б$ — константа пропорциональности для реакции (б) и величины в скобках обозначают концентрации GlO^- и H_2O .

Однако при равновесии эти две скорости должны быть равны (никаких изменений в суммарной реакции не происходит). Значит

$$(\text{Скорость})_a = (\text{Скорость})_b \quad (10в)$$

и

$$k_a [\text{GIOH}] [\text{OH}^-] = k_b [\text{GIO}^-] [\text{H}_2\text{O}], \quad (10г)$$

откуда

$$\frac{[\text{GIO}^-] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{GIOH}] [\text{OH}^-]} = \frac{k_a}{k_b} = K', \quad (10д)$$

где K' — новая константа. Поскольку концентрация воды в растворе очень велика (около 55 моль/л), ее можно считать константой, не изменяющейся в ходе реакции. Тогда мы получим следующее соотношение:

$$\frac{[\text{GIO}^-]}{[\text{GIOH}] [\text{OH}^-]} = \frac{K'}{[\text{H}_2\text{O}]} = K. \quad (11)$$

Величина K называется *константой равновесия* реакции (10). Напомним, что выражения в квадратных скобках обозначают концентрации соответствующих веществ, измеряемые в молях на литр раствора. Величина K есть численная константа при каждой данной температуре. Она не зависит от концентраций. В дальнейшем мы увидим, что это алгебраическое соотношение между концентрациями оправдывается на опыте.

Предположим, что в медленной стадии (8) реакции участвуют не молекулы глюкозы, а глюкозид-ионы. Тогда уравнение реакции (8) примет вид



При этом скорость реакции оказывается пропорциональной концентрации глюкозид-ионов. Последняя, как следует из уравнения (11), равна

$$[\text{GIO}^-] = K [\text{GIOH}] [\text{OH}^-]. \quad (13)$$

Но глюкоза — слабая кислота, и только незначительная часть ее молекул превращается в глюкозид-ионы. Концентрация последних должна быть пропорциональна концентрации глюкозы и концентрации гидроксильных ионов. Значит, удвоение концентрации едкого натра должно приводить к удвоению концентрации глюкозид-ионов и, следовательно, к удвоению скорости реакции

(12). Это подтверждается опытами. Поскольку гидроксильные ионы не расходуются, они должны быть в числе бесцветных продуктов.

Другой предполагаемый механизм

Теперь мы можем принять, что механизм в целом таков:

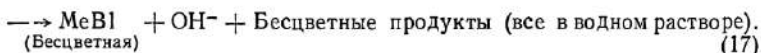
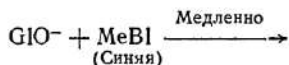
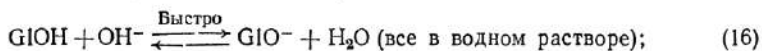
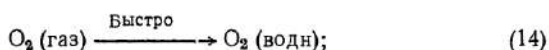
Газообразный кислород \rightarrow Кислород, растворенный в воде;
Кислород, растворенный в воде + Бесцветная форма метиленовой сини \rightarrow Синяя форма метиленовой сини;

Глюкоза + Гидроксил-ион \rightleftharpoons Глюкозид-ион + Вода;

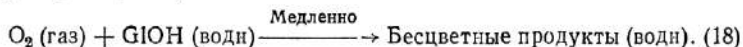
Глюкозид-ион + Синяя форма метиленовой сини \rightarrow Бесцветная форма метиленовой сини + Гидроксил-ион + Бесцветные продукты.

Суммарная реакция: Газообразный кислород + Глюкоза \rightarrow
 \rightarrow Бесцветные продукты.

Используя упрощенные химические формулы (точные формулы в данном случае не имеют значения), мы можем записать предполагаемый механизм II в таком виде:



Суммарная реакция:



Опытным путем мы нашли, что фактически скорость реакции выражается формулой

$$\text{Скорость реакции} = k [\text{MeVI}] [\text{GIOH}] [\text{OH}^-]. \quad (19)$$

Иначе говоря, скорость реакции пропорциональна произведению константы k (которая при любой данной температуре постоянна и не зависит от концентрации) и концентраций метиленовой сини, глюкозы и гидроксил-ионов. Если изменить хотя бы одну из этих концентраций, то соответственно изменится и скорость реакции.

Уравнение (19) получено экспериментальным путем. Оно полностью соответствует как предложенному нами механизму, так и описанным экспериментальным фактам. (В случае нашей реакции, как и в большинстве других случаев, имеются некоторые тонкости, которых мы не будем касаться. Однако они не нарушают того положения, что в пределах рассмотренных нами данных механизм II соответствует результатам опытов. В действительности никогда нельзя быть полностью уверенным в правильности любого предложенного механизма. Возможны и другие, еще не рассмотренные варианты, которые могли бы так же хорошо объяснить наблюдения. Ведь механизм выводится из экспериментальных данных, например из данных скорости реакций. Поэтому самое большее, на что можно рассчитывать, это то, что механизм соответствует всем имеющимся экспериментальным данным. Тогда имеется большая вероятность, что он правилен. Но, с другой стороны, многие механизмы должны быть отброшены, если они не соответствуют экспериментальным данным. Это уже можно утверждать определенно.)

В нашей системе изменение концентрации одного из исходных веществ — глюкозы — влияет на скорость реакции, а другого — кислорода — не влияет. Это значит, что глюкоза (или некоторое вещество, концентрация которого зависит от концентрации глюкозы) участвует в лимитирующей стадии, а кислород нет.

Катализаторы

Изменения концентрации двух других веществ — метиленовой сини и гидроксил-иона — также оказывают влияние на скорость реакции, несмотря на то что при реакции (в целом) эти вещества не расходуются. Это значит, что они (или какие-то продукты, концентрация которых определяется ими) участвуют в медленной стадии,

определяющей скорость реакции, а затем регенерируются в других стадиях реакции. Вещества, присутствие которых влияет на скорость реакции, хотя их концентрация не меняется в ходе всего процесса, называются катализаторами. Реакция, которую мы изучили, является примером одной из немногих реакций, в которых действие катализатора можно заметить простым глазом. Катализатор всегда образует с исходными веществами промежуточное соединение. В нашем случае таким соединением является синее вещество (окрашенная форма метиленовой сини), которое затем претерпевает превращение в медленной стадии реакции. При этом происходит регенерация катализатора.

Влияние температуры на скорость реакции

В нашей системе легко изучить влияние еще одной переменной — температуры. Можно легко показать, что скорость реакции заметно увеличивается с ростом температуры: для этого нужно несколько одинаковых колб с одинаковой реакционной смесью поддерживать при разных температурах. В табл. 2 приведены некоторые данные, полученные студентами.

Можно подумать, что скорость реакции растет с повышением температуры, потому что увеличивается скорость движения молекул. Ведь двигаясь быстрее, моле-

Таблица 2

Время, в течение которого содержимое колбы остается синим при разных температурах
Все концентрации (включая и количества добавляемого кислорода) постоянны

Температура, °C ($\pm 0,5^\circ$)	Время, сек (± 3 сек)
10	630
15	305
19	152
25	60,6
33	17,3
43	7,5

кулы должны чаще сталкиваться; это увеличит скорость реакции. Однако легко показать, что скорость реакции растет гораздо быстрее, чем можно было бы ожидать, если принять во внимание только увеличение числа столкновений молекул. Из табл. 2 видно, что повышение температуры на 10° вызывает рост скорости реакции приблизительно в 4 раза. В следующей главе мы обсудим этот вопрос, но вы можете попытаться дать подходящее объяснение влиянию температуры до того, как прочтете следующую главу.

Выводы

Мы обнаружили на опыте, что для протекания химических реакций необходимы столкновения молекул. Число столкновений в секунду, а значит и скорость реакции, пропорциональны концентрации реагирующих молекул. Изменение температуры также влияет на скорость реакции. Изучение влияния концентрации разных компонентов реакции на ее скорость дает сведения о самой медленной (лимитирующей) стадии процесса. На основе этих данных о скорости реакции (а также из других наблюдений) часто можно высказать предположение о ряде более простых, последовательно протекающих реакций, в конечном счете дающих суммарную реакцию. Чаще всего эти стадии являются сравнительно простыми превращениями, происходящими при столкновении двух молекул. Сложная суммарная реакция состоит, таким образом, из ряда значительно более простых, последовательно протекающих реакций.

Вопросы

1. Когда мы зажигаем свечу, уже бывшую в употреблении, то в первый момент обычно образуется большое пламя. Оно быстро уменьшается в размере, а затем снова увеличивается до нормальной величины. Попробуйте сами проверить это наблюдение. Если в вашем случае оно не подтвердится, обдумайте, почему это произошло. Как объяснить это явление, основываясь на механизме горения?

2. Если на основание фитиля горящей свечи надеть плоский кусочек алюминиевой фольги с отверстием посередине, то обычно можно заметить следующее. Сначала пламя медленно уменьшается в размере, затем вспыхивает, затем снова медленно уменьшается и вспыхивает вновь. При этом незаметно, чтобы алюминиевая фольга как-то изменилась. Такое пульсирующее пламя наблюдается в течение 10—15 мин и больше. Как объяснить это явление, основываясь на механизме горения?

3. Назовите предполагаемый механизм и вероятную лимитирующую стадию для указанных ниже процессов:

- горение куска дерева;
- выпадение дождя из облака;
- излечение болезни.

4. Оцените приемлемость указанного ниже предполагаемого механизма для объяснения реакции «синей колбы». Укажите, какие экспериментальные данные соответствуют этому механизму (если вообще такие есть) и какие (если такие есть) не соответствуют.



5. Скорость реакции, происходящей в разбавленном водном растворе,

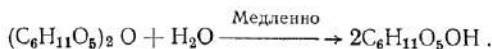
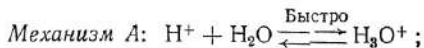


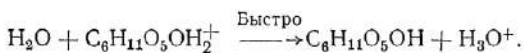
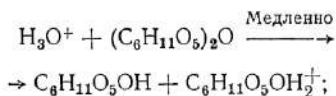
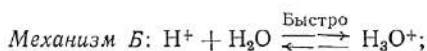
дается уравнением

$$\text{Скорость исчезновения } (\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5)_2\text{O} = k [(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5)_2\text{O}] [\text{H}^+].$$

Назовите механизм, по которому могла бы идти эта реакция. Укажите более быстрые и более медленные стадии.

6. Соответствует ли какой-либо из механизмов, указанных ниже, реакции, о которой шла речь в упражнении 5?





7. Для срока, в течение которого происходит реакция обесцвечивания при 22° (в условиях, в которых были получены данные, приведенные в табл. 2), даются три предположительных значения: 90, 105 и 120 сек. Какое из них соответствует, по вашему мнению, действительности?

3.

СТОЛКНОВЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Из опытных данных, приведенных в предыдущей главе, можно сделать вывод о том, что химической реакции должны обязательно предшествовать столкновения молекул (или, как говорят, «соударения» молекул). Но эти столкновения и в газах, и в жидкостях, и в твердых телах происходят при обычном давлении чрезвычайно часто. Поэтому все реакции происходили бы крайне быстро, если бы столкновений было достаточно, для того чтобы молекулы прореагировали. Никакая реакция не может происходить быстрее, чем позволяют молекулярные столкновения, однако многие реакции протекают гораздо медленнее. По-видимому, не каждое столкновение ведет к реакции.

Столкновения молекул в газах изучить легче, чем в жидкостях и твердых телах. При обычных условиях молекулы занимают меньше 1% всего объема газа, а большая часть объема газа — это свободное пространство. В этих условиях очень маловероятно, чтобы столкнулись одновременно три молекулы. Каждая молекула испытывает в секунду около 10^9 (т. е. 1 миллиард) двойных («бимолекулярных») столкновений. Число же тройных («тримолекулярных») столкновений значительно меньше, около 10^5 в секунду. Одновременные столкновения большего числа молекул происходят еще реже. Отсюда следует, что реакции в газах состоят в основном из бимолекулярных стадий. Как мы убедились на опыте, число бимолекулярных столкновений увеличивается с ростом концентрации молекул. Рассмотрим эти столкновения подробнее.

Средняя скорость молекул

Возьмем закрытую с обоих концов стеклянную трубку длиной 1 м (рис. 3). Поместим с одного конца этой трубки ватку, смоченную водным раствором аммиака, а с другого — ватку, смоченную водным раствором хлористого водорода. Для опыта нужно, чтобы эти растворы давали

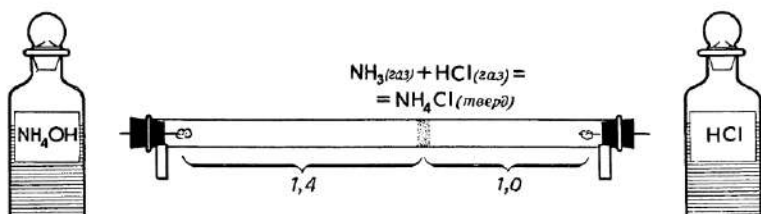


Рис 3. С двух сторон закрытой стеклянной трубки помещены кусочки ваты. Один из них смочен концентрированным водным раствором аммиака, другой — концентрированным водным раствором хлористого водорода. В такой трубке со временем образуется кольцо твердого хлористого аммония. Оно образуется в том месте, где молекулы аммиака встречаются с молекулами хлористого водорода. Это происходит не в середине трубки, а ближе к концу, в котором помещена ватка с раствором хлористого водорода. Молекулы аммиака перемещаются в среднем в 1,4 раза дальше, чем молекулы хлористого водорода. Значит, и средняя скорость их в 1,4 раза больше скорости молекул хлористого водорода.

одинаковые концентрации газообразных хлористого водорода и аммиака. Приблизительно через полчаса можно заметить, что внутри трубки образовалось кольцо из твердого хлористого аммония. Как видно на рисунке, оно образуется ближе к тому концу трубки, где находится раствор хлористого водорода. Поскольку концентрации обоих газов одинаковы, этот результат говорит о большей скорости перемещения молекул аммиака по сравнению с молекулами хлористого водорода. Точные измерения показывают, что за одно и то же время аммиак распространяется в 1,4 раза дальше, чем хлористый водород. Значит, молекулы аммиака должны двигаться в среднем в 1,4 раза быстрее, чем молекулы хлористого водорода.

Сходные результаты были получены с помощью прибора, изображенного на рис. 4. Быстрее всего через малое отверстие проходит водород. За ним следует гелий, потом кислород. Шестифтористая сера проходит медленнее всех. Отношение скоростей, с которыми газы проходят через отверстие, а следовательно, и отношение средних скоростей их молекул $\text{H}_2 : \text{He} : \text{O}_2 : \text{SF}_6$ равно $8,5 : 5,9 : 2,1 : 1,0$. Единственной характеристикой молекул, которая хорошо согласуется с этим отношением, является молекулярный вес. Произведение молекулярного веса на квадрат относительной скорости является для каждого набора газов постоянной величиной, как показано в табл. 3.

Соотношение $Mv^2 = \text{постоянная}$ величина оправдывается для всех газов при любой температуре. Если какой-нибудь из этих опытов провести при другой температуре, то получатся те же отношения скоростей. Но абсолютная скорость молекул каждого газа возрастает с температурой. Если молекулярный вес выразить в граммах на

Таблица 3

Соотношение между молекулярным весом и относительной скоростью молекул

	HCl	NH ₃	SF ₆	O ₂	He	H ₂
Молекулярный вес M . . .	36,5	17,0	146	32,0	4,0	2,0
Относительная скорость	1,00	1,45	1,0	2,1	5,9	8,5
Квадрат относительной скорости v^2	1,00	2,10	1,0	4,4	35	72
Mv^2 (постоянная величина)	36,5	35,8	146	141	140	146

моль, среднюю скорость в сантиметрах в секунду, а температуру в градусах Кельвина, то получится уравнение, которое приведено ниже. Оказалось, что оно справедливо для всех газов. (Для определения величины константы использовались данные для H_2 при 27°C .) Заметьте, что

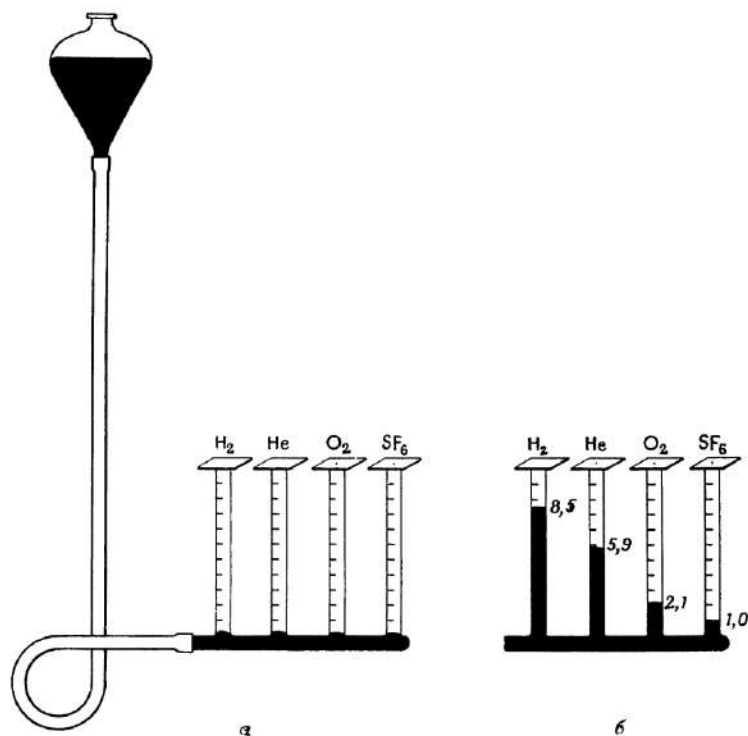


Рис 4. *а* — четыре калиброванные трубки наполнены равными объемами газообразных водорода, гелия, кислорода и шестифтористой серы. Давление в трубках определяется высотой столба ртути. Трубки закрыты тонкими листочками фольги с одинаковыми маленькими отверстиями. Каждая молекула газа, попавшая в отверстие, будет уходить из трубки. При постоянном давлении и температуре число молекул, «ударяющихся» в каждое из отверстий в секунду, определяется скоростью молекул. Таким образом, объем газа, выходящего из каждой трубки, пропорционален скорости молекул данного газа; *б* — по мере истечения газа из трубки уровень жидкости в них поднимается. Мы видим, что отношение объемов вытекшего газа (а значит, и отношение скоростей молекул газов) равно 8,5 : 5,9 : 2,1 : 1,0 для H₂, He, O₂ и SF₆ соответственно.

эта константа $2,7 \cdot 10^8$ имеет размерность $\frac{г \cdot см^2}{\text{моль} \cdot \text{сек}^2 \cdot \text{°К}} =$
 $= \frac{\text{эрг}}{\text{моль} \cdot \text{°К}} \cdot)$

$$\text{Const} = \frac{Mv^2}{T} = \frac{2,0 \frac{г}{\text{моль}} \times (2,0 \cdot 10^5)^2 \left(\frac{см}{\text{сек}} \right)^2}{300 \text{°К}} ; \quad (1)$$

$$\frac{Mv^2}{T} = 2,7 \cdot 10^8 \frac{г \cdot см^2}{\text{моль} \cdot \text{сек}^2 \cdot \text{°К}} .$$

Средняя скорость молекул зависит от их молекулярного веса и абсолютной температуры. Можно, следовательно, ожидать, что молекулы газов с меньшим молекулярным весом будут иметь бóльшие скорости, будут сталкиваться чаще, а поэтому будут иметь и бóльшие скорости реакций.

Можно также ожидать, что повышение температуры, увеличивая число столкновений, вызовет увеличение скорости химической реакции. Если удвоить абсолютную температуру газа (например, нагрев его от 27 до 327° С), то средняя скорость молекул увеличится в $\sqrt{2} \approx 1,4$ раза. Можно думать, что скорость реакции возрастет во столько же раз. Но в действительности скорость реакции при таком изменении температуры возрастает обычно в тысячи раз. Этот факт нельзя было предвидеть на основании наших знаний о средних скоростях молекул.

Такое очень резкое влияние температуры на скорость реакции наблюдается в большинстве случаев. Вспомним, например, опыты с метиленовой синью (см. табл. 2). Мы обнаружили тогда, что небольшое повышение температуры вызывает заметное изменение скорости реакции.

Влияние температуры на константу скорости

Измерения показывают, что скорость любой химической реакции выражается уравнением

Скорость реакции = $k \cdot$ (Некоторая функция концентрации исходных веществ). (2)

В случае метиленовой сини соответствующее уравнение имело такой вид:

Скорость реакции = $k \cdot$ [Глюкоза] \cdot [Метиленовая синь] \times
 \times [Гидроксил-ион]. (3)

Влияние абсолютной температуры на константу скорости некоторых реакций

$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	$T, ^\circ K$ K	556 $4,45 \cdot 10^{-5}$	575 $1,37 \cdot 10^{-4}$	629 $2,52 \cdot 10^{-3}$	666 $1,41 \cdot 10^{-2}$	700 $6,43 \cdot 10^{-2}$	781 $1,34$
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	$T, ^\circ K$ K	556 $7,04 \cdot 10^{-7}$	575 $2,44 \cdot 10^{-6}$	629 $6,04 \cdot 10^{-5}$	666 $4,38 \cdot 10^{-4}$	700 $2,32 \cdot 10^{-3}$	781 $7,90 \cdot 10^{-2}$
$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$	$T, ^\circ K$ K	498,9 $1,16 \cdot 10^3$	524,6 $3,11 \cdot 10^3$	549,0 $5,26 \cdot 10^3$	550,7 $6,61 \cdot 10^3$	574,5 $1,47 \cdot 10^4$	612,1 $3,01 \cdot 10^4$
$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2} O_2$	$T, ^\circ K$ K	273 $7,87 \cdot 10^{-7}$	293 $1,76 \cdot 10^{-5}$	308 $1,35 \cdot 10^{-4}$	318 $4,98 \cdot 10^{-4}$	328 $1,50 \cdot 10^{-3}$	338 $4,87 \cdot 10^{-3}$
$Br + 2NO \rightarrow 2NOBr$	$T, ^\circ K$ K	265,2 $2,12 \cdot 10^3$	273,7 $2,35 \cdot 10^3$	288,0 $2,68 \cdot 10^3$			

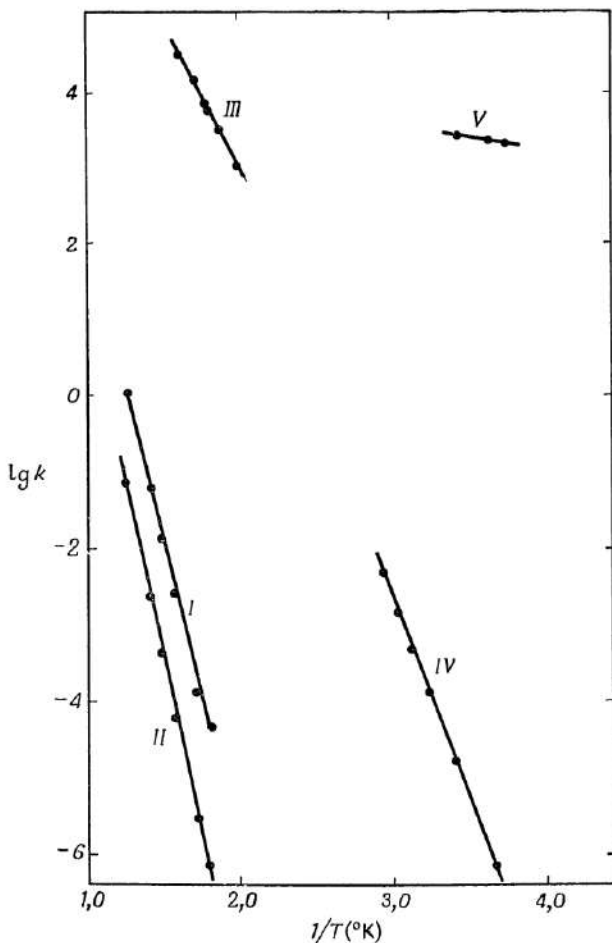


Рис. 5. Если построить графики, на которых по оси абсцисс отложить величину, обратную абсолютной температуре (т. е. $\frac{1}{T}$), а по оси ординат — логарифм константы скорости реакций, то получатся прямые линии. Эти прямые соответствуют уравнению $\lg k = \frac{A}{T} + B$, где A — наклон прямой, а B — другая константа.

Для реакций: I — $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$; II — $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$; III — $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$;
 IV — $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$; V — $\text{Br}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{NOBr}$.

В этих выражениях величина k является постоянной (константой) при каждой данной температуре. В табл. 4 показано, как влияет температура на величину k некоторых реакций. Обратите внимание, насколько резко это влияние. Если строить графики, на которых по оси ординат отложены различные функции k , а по оси абсцисс — различные функции T , то можно заметить (см. рис. 5), что в одном случае зависимость получается в виде прямой линии в широком интервале температур. Это получается, если по оси абсцисс отложить $\frac{1}{T}$, а по оси ординат — $\lg k$.

Для этих эмпирически найденных прямых справедливо следующее уравнение:

$$\lg k = \frac{A}{T} + B, \quad (4)$$

где A — постоянная величина, равная наклону прямой, а B — другая постоянная величина.

Вспомним теперь, что если молекулы движутся быстрее, то они сталкиваются не только чаще, но и сильнее. Мы знаем, что химические связи вызваны силами притяжения между атомами. Мы знаем также, что при химических реакциях происходит образование и разрушение этих связей. Поэтому естественно предположить, что силы, которые действуют на молекулу в момент столкновения, будут влиять на вероятность ее превращения.

В дальнейшем мы увидим, что графики, найденные эмпирически, о которых мы только что говорили, подтверждают эту мысль. Но сначала мы должны подробнее рассмотреть вопрос об истинных скоростях молекул. До сих пор мы говорили только о средних скоростях.

Истинные скорости молекул

Если мы изучаем свойства, относящиеся ко всей массе газа, то наши результаты неизбежно оказываются средними значениями для данного количества газа. Это относится, например, к определению молекулярного веса газа по методу измерения плотности и к определению скорости молекул, основанному на истечении газа через

маленькое отверстие. Отметим, что открытие изотопов большинства элементов стало возможным только тогда, когда были разработаны методы, позволяющие обнаруживать явления, связанные с отдельными атомами и молекулами. То же самое относится и к скоростям молекул: сначала были измерены средние скорости и лишь затем — скорости отдельных молекул. В действительности произошло так, что Максвелл и Больцман независимо друг от друга предсказали, что скорости молекул любого газа должны сильно отличаться от средних значений. Они рассчитали распределение молекул по скоростям еще до появления первых относящихся сюда экспериментальных данных (см. рис. 6).

Их основная мысль заключалась в следующем. Если даже в какой-то момент истинные скорости молекул данной порции газа были бы одинаковыми, то все равно в следующий момент они бы сильно различались. Ведь



Рис. 6. Кривая, предсказанная Максвеллом и Больцманом, показывающая, какое число молекул имеет ту или иную скорость. Заметьте, что малые скорости имеет очень небольшое число молекул. Большая часть молекул имеет скорости, соответствующие участку кривой около максимума. Но число молекул с более высокими скоростями тоже велико. Среди них есть значительное число таких, скорость которых очень высока по сравнению со средней.

столкновения молекул хаотичны. Поэтому при столкновениях передаются разные количества энергии в зависимости от того, под какими углами столкновения происходят. Из рассмотрения всех возможных столкновений между

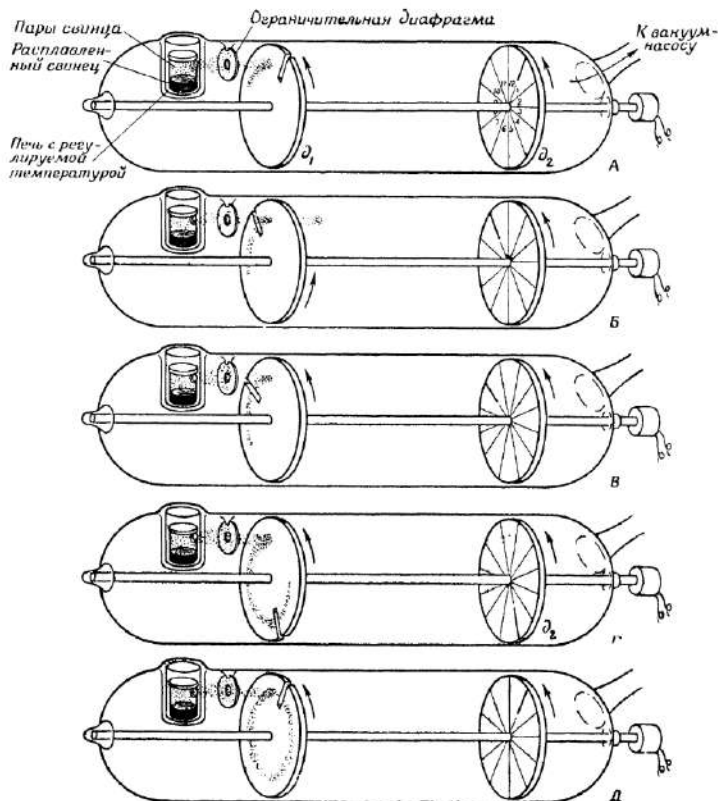


Рис. 7. Установка, состоящая из печи и вращающихся дисков. Она служит для изучения распределения скоростей молекул в конденсируемом газе.

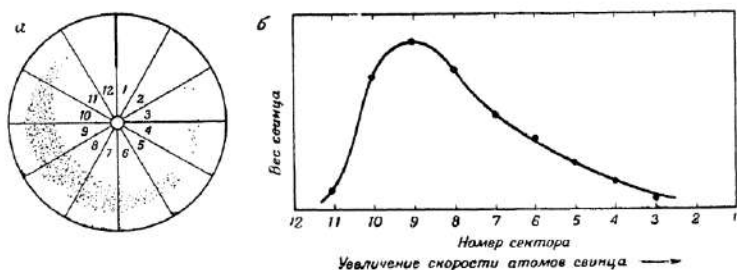


Рис. 8. а — диск-приемник (d_2) после многих оборотов; б — вес свинца, отложившегося на каждом секторе диска за время многих оборотов. Жирная линия соответствует теоретическим предсказаниям Максвелла и Больцмана. Обратите внимание на замечательное совпадение между теорией и результатами опыта.

частицами можно вывести теоретические кривые Максвелла и Больцмана.

Экспериментальные данные находятся, как выяснилось впоследствии, в полном согласии с теорией. Поэтому она быстро получила признание. На рис. 7 изображена экспериментальная установка для измерения истинных скоростей молекул. Полученные результаты совпадают с теоретическими кривыми в пределах ошибок опыта (рис. 8).

Среднюю скорость имеет только незначительная часть молекул. Скорость большинства молекул или больше,

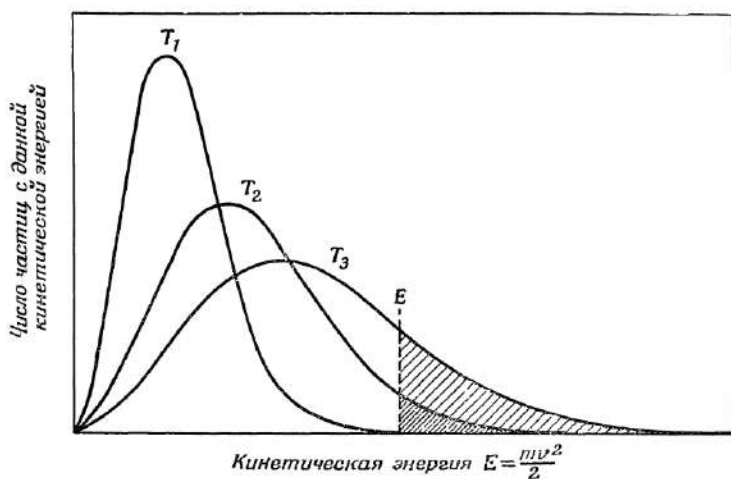


Рис. 9. Распределение кинетической энергии молекул при трех разных температурах. T_3 больше T_2 ; T_2 больше T_1 . Обратите внимание, что с повышением температуры не только уменьшается число молекул с низкой энергией, но и еще сильнее увеличивается число молекул с высокими энергиями. Число молекул с энергией, превышающей некоторое значение, например E , быстро возрастает с температурой. Данные относятся к газообразному кислороду при 100, 273 и 500°K соответственно.

или меньше. В каждый момент есть небольшое число почти неподвижных молекул и есть молекулы, скорость которых превышает среднюю в два раза и даже больше. Эти быстро двигающиеся молекулы имеют, конечно, высокие значения кинетической энергии, которая связана

с их движением, поскольку кинетическая энергия равна $\frac{1}{2}mv^2$. Они испытывают очень сильные столкновения, и при таких столкновениях реакция между молекулами гораздо вероятнее, чем при столкновении молекул, имеющих среднюю скорость.

На основании своей теории Максвелл и Больцман предсказали следующее: если имеется любое большое число молекул N_0 , и N молекул из этого числа имеет кинетическую энергию больше чем $E = \frac{1}{2}mv^2$ (где m — масса молекулы и v — ее скорость), то N должно быть пропорционально $e^{-\frac{1}{2}\frac{mv^2}{RT}}$, где e — основание натуральных логарифмов и R — газовая постоянная. Итак,

$$\frac{N}{N_0} = D e^{-\frac{1}{2}\frac{mv^2}{RT}}, \quad (5)$$

где D — константа. Как следует из экспоненциального выражения, доля молекул, имеющих высокие энергии, возрастает с увеличением температуры чрезвычайно быстро. Это показано на рис. 9.

Скорости молекул и скорости реакций

Вспомним теперь найденную из опыта зависимость между константой скорости k и абсолютной температурой T (см. стр. 45):

$$\lg k = \frac{A}{T} + B,$$

где A и B — константы, не зависящие от температуры и концентрации. Это уравнение можно написать в другой, эквивалентной форме:

$$k = F e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (6)$$

где F , E и R — константы, не зависящие от температуры и концентрации. Если сравнить уравнение (5) и (6), то можно видеть, что оба они содержат экспоненциальный член, в который входит величина, обратная абсолютной температуре. Можно думать, что это нечто большее, чем простое совпадение.

Вероятность того, что при столкновении двух молекул произойдет реакция, несомненно должна (как мы уже говорили) зависеть от силы столкновения. К разрыву и образованию связей легче приводят сильные столкновения. В самом деле, кажется естественным предположить, что молекула испытывает превращение только тогда, когда на нее воздействует достаточная сила. Ведь для того, чтобы сломать деревянную палку или вбить гвоздь, тоже нужна определенная сила. Мы можем думать, что и в случае химических реакций дело обстоит таким же образом.

Если для того, чтобы при столкновении произошла реакция, нужна определенная сила, то молекулы, обладающие энергией недостаточной, чтобы развить такую силу, не будут испытывать превращения. Реагировать будут только те молекулы, энергия которых превышает необходимый минимум. Уравнение (5) указывает, какая доля молекул имеет кинетическую энергию, превосходящую любую заданную величину $\frac{1}{2}mv^2$, а уравнение (6) дает соотношение между скоростью реакции и абсолютной температурой. Вернемся к нашему допущению о необходимости минимума энергии. Назовем количество энергии, которое необходимо для активации молекулы, для того чтобы произошла реакция, *энергией активации* ΔE^\ddagger (это обозначение читается «дельта E с двумя плюсами»). Если энергия активации является кинетической энергией, то можно написать

$$\Delta E^\ddagger = \left(\frac{1}{2}mv^2\right)^\ddagger, \quad (7)$$

где величина $\left(\frac{1}{2}mv^2\right)^\ddagger$ равна минимуму кинетической энергии, требуемой для превращения молекул.

Число молекул, энергия которых равна или больше $\left(\frac{1}{2}mv^2\right)^\ddagger$, согласно уравнению (5), составляет от общего числа молекул долю, равную

$$\frac{N}{N_0} = De^{-\frac{\left(\frac{1}{2}mv^2\right)^\ddagger}{RT}}, \quad (8)$$

или, учитывая уравнение (7),

$$\frac{N}{N_0} = D e^{-\frac{\Delta E^\ddagger}{RT}} \quad (9)$$

Обратим внимание на то, что второй сомножитель в уравнении (9) совпадает со вторым сомножителем в уравнении (6). Это соответствует нашему предположению, что скорость реакции может зависеть от доли молекул, энергия которых превосходит энергию активации. Поэтому можно объединить уравнения (9) и (6). При этом получится уравнение

$$k = C e^{-\frac{\Delta E^\ddagger}{RT}} \quad (10)$$

В этом уравнении k — константа скорости реакции, ΔE^\ddagger — энергия активации, T — абсолютная температура, C и R — константы, не зависящие от температуры и концентрации.

Уравнение (10) можно написать также в форме, соответствующей уравнению (4):

$$\lg k = -\frac{\Delta E^\ddagger}{4,575 T} + B, \quad (11)$$

где k — константа скорости, ΔE^\ddagger — энергия активации изучаемой реакции, 4,575 — величина R в этой форме уравнения*, T — температура в градусах Кельвина и B — величина, постоянная для каждой данной реакции.

Но вернемся к рис. 5. Применяя уравнение (11), мы видим, что наклон прямых соответствует величине $-\frac{\Delta E^\ddagger}{4,575}$.

Поэтому для вычисления величин ΔE^\ddagger можно поступать следующим образом: построить график, отложив на оси абсцисс $\frac{1}{T}$ (где T — абсолютная температура в градусах

* То есть $\frac{R}{\lg e} = \frac{R}{0,4343} = \frac{1,986}{0,4343} \frac{\text{кал.}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$ — Прим. перев.

Таблица 5

Энергии активации некоторых реакций

Реакция	Энергия активации ΔE^{\ddagger} , ккал/моль
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	40
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	44
$\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{I}^-$. .	20

Кельвина), а по оси ординат — величины $\lg k$, и измерить наклон полученных прямых. В табл. 5 приведены значения ΔE^{\ddagger} для некоторых реакций.

Энергия активации и скорость реакции

Уравнение (11) позволяет рассчитать энергию активации, если известна зависимость константы скорости от абсолютной температуры. Однако не менее интересно рассмотреть это соотношение с качественной стороны. Энергии активации очень быстрых реакций должны быть невелики по сравнению со средней кинетической энергией молекул. В этом случае почти каждая молекула обладает достаточным для превращения запасом энергии и большинство столкновений ведет к реакции.

Аналогично реакции, скорость которых слабо зависит от температуры, должны иметь низкие энергии активации. Это следует из уравнения (11), которое показывает, что наклон прямой $\lg k - \frac{1}{T}$ пропорционален энергии активации. Если константа скорости слабо изменяется с температурой, то наклон прямых на графике $\lg k - \frac{1}{T}$ должен быть небольшим. Это значит, что и энергия активации реакции мала. Например, скорости многих реакций осаждения слабо зависят от температуры. Значит, эти реакции имеют малые энергии активации.

Реакции, скорость которых сильно зависит от температуры, должны иметь высокие энергии активации. Рассуждение в этом случае аналогично. Многие реакции, происходящие при приготовлении пищи, имеют высокие

энергии активации. Поэтому процесс варки пищи заметно ускоряется, если его проводить под давлением. Ведь в этом случае пища варится при более высокой температуре.

Как показывает опыт, графики зависимости $\lg k - \frac{1}{T}$ являются для большинства реакций прямыми линиями. Это делает более достоверным предположение, что для каждой реакции необходима определенная энергия активации. И, конечно, это обстоятельство дает возможность вычислять энергию активации из значений констант скоростей k при любых двух температурах. Нужно только, чтобы эти значения были измерены достаточно точно. Однако, как и во всех научных исследованиях, энергию активации желательно вычислять не по двум значениям констант скорости, а по большему числу. Это повышает надежность расчетов.

Читателя могло удивить, что в этом параграфе не сказано, что низкой энергией активации обладают только быстрые реакции. В действительности малая энергия активации просто означает слабую зависимость скорости реакции от температуры. Но может ли реакция не произойти, если столкнувшиеся молекулы обладают более чем достаточным запасом энергии? Опыт показывает, что в этом нет ничего необычного. Многие вещества остаются в пересыщенном растворе или в переохлажденном расплаве в течение длительного времени. Это происходит, несмотря на частые столкновения молекул и очень низкие энергии активации. Как это можно объяснить?

Столкновения молекул и геометрия молекул

Для реакции важны не только концентрация и энергия молекул, последние могут различаться размером и формой. Это видно на рис. 10, на котором изображены модели молекул. Крупные молекулы могут иметь очень сложную форму, но и маленькие молекулы могут обладать самыми разнообразными профилями. Одни участки молекулы могут быть заняты разными нереакционноспособными атомами, другие — очень активными. Реакция возможна только в том случае, если молекулы столкнут-

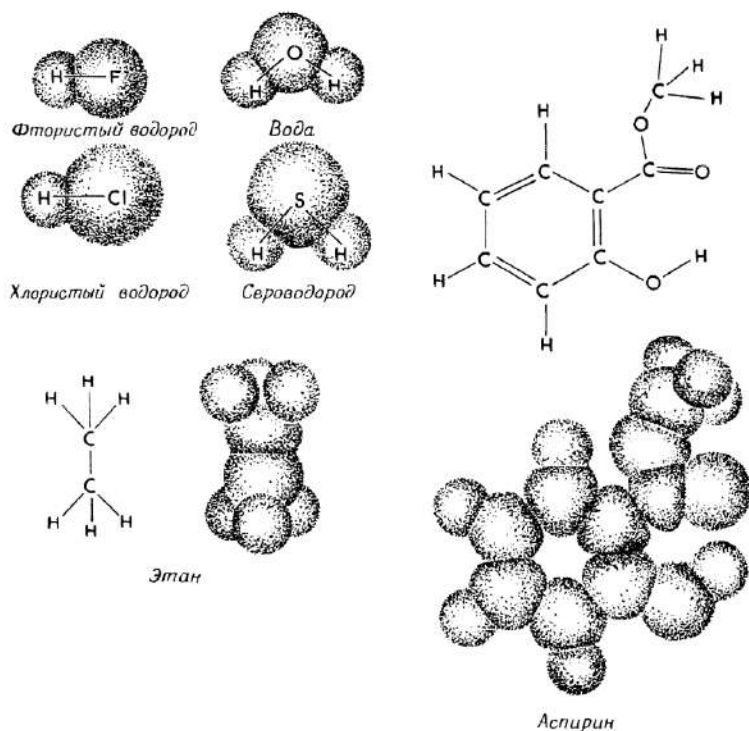


Рис. 10. Схематические модели некоторых хорошо известных молекул (от самых простых до молекул средней сложности). Обратите внимание, что даже при сходных очертаниях молекул они могут сильно различаться по своему атомному строению, а следовательно, и по реакционной способности.

ся активными участками. Столкновения же неактивными участками обычно не приводят к реакции.

Правда, при очень сильных соударениях молекула может распасться на части независимо от ориентации при столкновении. Так мы приходим к простейшему соотношению между геометрической ориентацией молекул и энергией столкновения. Можно сказать, что энергия активации зависит от ориентации молекул в момент столкновения. Но обычно при теоретическом рассмотрении этой

проблемы к ней подходят по-другому. Ее рассматривают лишь с точки зрения вероятности надлежащей ориентации при столкновении. Эту вероятность обычно выражают в виде энтропии активации ΔS^\ddagger .

Если энергия активации определяет долю молекул, имеющих достаточную для реакции энергию, то энтропия активации определяет долю столкновений, когда молекулы ориентированы надлежащим образом. Вероятность обладания необходимой энергией определяется величи-

ной $e^{-\frac{\Delta E^\ddagger}{RT}}$. Аналогично вероятность надлежащей ориентации определяется величиной $e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$. Здесь e — основание натуральных логарифмов, ΔS^\ddagger — энтропия активации, R — та же самая константа, что и в выражении для энергии активации.

ΔS^\ddagger может быть выражена так:

$$\Delta S^\ddagger = R \ln \frac{\text{Число способов ориентации, благоприятствующих реакции}}{\text{Общее число возможных способов ориентации}}. \quad (12)$$

Это отношение часто бывает много меньше единицы. Чем жестче требования ориентации, тем меньше (более отрицательной) делается величина ΔS^\ddagger . Менее отрицательное значение ΔS^\ddagger (т. е. если ее абсолютная величина меньше) означает, что при столкновении к реакции могут привести более разнообразные ориентации.

Вероятность того, что столкнувшиеся молекулы будут иметь достаточную для реакции энергию, пропорциональ-

на $e^{-\frac{\Delta E^\ddagger}{RT}}$. Вероятность их нужной ориентации в момент соударения пропорциональна $e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$. Вероятность того, что столкнувшиеся молекулы будут иметь и достаточную энергию и надлежащую ориентацию, пропорцио-

нальна произведению этих двух членов. Итак, константа скорости определяется уравнением

$$k = Q e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (13)$$

Для наших целей Q можно считать постоянной величиной (Q обозначает число столкновений в секунду. Это число растет с температурой, поэтому оно должно содержать член, зависящий от температуры. Но эта зависимость слабая, и здесь ею можно пренебречь).

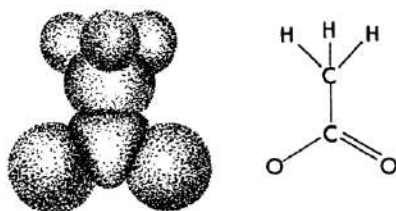
Отметим, что ориентационный член $\frac{\Delta S^\ddagger}{R}$ не зависит от температуры. Это вполне понятно: ведь температура не влияет на взаимную ориентацию газовых молекул.

Для сложных молекул требования ориентации могут быть очень жесткими, что соответствует большим отрицательным величинам ΔS^\ddagger . В этих случаях скорость реакции может быть очень малой, даже если энергия активации мала, а число столкновений велико (т. е. концентрация достаточно велика). С другой стороны, вещества простой формы реагируют обычно быстро (если, конечно, мала энергия активации), поскольку ΔS^\ddagger имеет малую отрицательную величину. Стоит, например, смешать растворы, содержащие ионы серебра и хлора, как сразу выпадает осадок хлористого серебра AgCl (оба иона имеют сферическую форму). В противоположность этому ацетат натрия CH_3COONa легко дает пересыщенные растворы. Это связано с тем, что из-за низкой симметрии ацетат-иона CH_3COO^- (рис. 11) кристалл ацетата натрия имеет сложную структуру*.

Необходимость ориентации может заметно тормозить даже сравнительно простые реакции. Хорошо изученным примером является реакция



* Автор немного упрощает вопрос. При наличии «затравки» (т. е. кристаллика того вещества, которое находится в растворе) пересыщенные растворы не образуются. Таким образом, низкая симметрия иона затрудняет образование кристаллического зародыша, а не дальнейшую кристаллизацию. — *Прим. перев.*



Ацетат-ион

Рис. 11. Схематическая модель ацетат-иона CH_3COO^- . Бросается в глаза малая симметричность иона, которая затрудняет кристаллизацию ацетата натрия из водных растворов. Поэтому скорость его кристаллизации мала по сравнению с твердыми веществами, которые состоят только из ионов сферической формы.

Опытным путем было найдено уравнение скорости реакции газообразного водорода с газообразным иодом:

$$\text{Скорость} = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]. \quad (15)$$

Это уравнение (как и другие данные) указывает на простоту механизма. Реакция происходит при простом столкновении молекулы водорода и молекулы иода с одновременным образованием двух молекул иодистого водорода.

Однако, для того чтобы такое простое столкновение дало две молекулы иодистого водорода, нужно, чтобы ориентация молекулы была сходна с той, которая изображена на рис. 12, а.

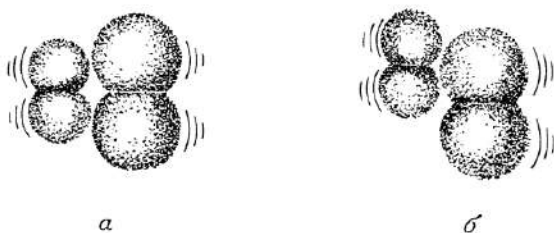


Рис. 12. а — благоприятная для реакции ориентация молекул водорода и иода при столкновении; б — неблагоприятная для реакции ориентация при столкновении молекул водорода и иода. Заметьте, что неблагоприятных способов ориентации может быть гораздо больше, чем благоприятных.

Энергия активации этой реакции невелика, но скорость довольно мала. Это вызвано сравнительно жесткими геометрическими требованиями. Было действительно установлено, что столкновения наподобие показанного на рис. 12, б имеют значительно меньше шансов привести к реакции, чем столкновение, показанное на рис. 12, а. Соударения, при которых молекулы сталкиваются концами, еще менее продуктивны.

Реакции в конденсированных фазах

До сих пор все наши рассуждения об энергии активации и энтропии активации относились только к реакциям в газовой фазе. Они основывались на теории газов, развитой Максвеллом и Больцманом. Однако опыты показывают, что те же представления приложимы и к реакциям в жидких и твердых телах. Для многих реакций в конденсированных фазах графики зависимости $\lg k - \frac{1}{T}$ тоже представляют собой прямые линии. Наклон этих прямых можно считать пропорциональным энергии активации. Представление об энтропии активации тоже применимо к таким реакциям.

О деталях реакций в конденсированных фазах известно меньше, чем для газовых реакций. Но, по-видимому, здесь не потребуются много новых идей. Основное отличие связано, очевидно, с ограниченной подвижностью молекул в конденсированных фазах. Их молекулы удерживаются в основном в определенных положениях, из которых они лишь с трудом передвигаются в направлении молекул, с которыми они должны прореагировать. Даже реакции, протекающие в таких конденсированных системах, как живые организмы, да еще с самыми разнообразными скоростями, мы можем рассматривать как результат молекулярных столкновений, которые определяются энергией и энтропией активации.

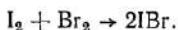
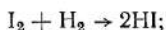
Выводы

Итак, чтобы реакция произошла, нужно, чтобы молекулы 1) столкнулись; 2) были определенным образом ориентированы в момент столкновения; 3) обладали при

этом необходимой для реакции энергией. Все химические реакции должны удовлетворять этим условиям. Эти условия еще не указывают простого решения вопроса о том, почему одни реакции происходят, а другие нет, но зато они объясняют скорости реакций. Например, они указывают, что реакции протекают медленно, если столкновения молекул происходят редко (т. е. если концентрации исходных веществ малы), если для реакции требуется очень точная ориентация молекул при столкновении или если энергия активации реакции очень высока, а температура реагирующих веществ мала. Например, реакция между водородом и кислородом при комнатной температуре происходит медленно из-за высокой энергии активации. Эти представления дают возможность понять, почему большинство реакций состоит из серии сравнительно простых стадий (включающих только бимолекулярные столкновения). Скорость суммарной реакции определяется скоростью самой медленной стадии.

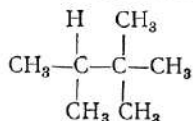
Вопросы

1. Рассмотрите две газовые реакции:



Энтропии активации этих реакций близки, однако скорости их сильно различаются. Измерения показывают, что их энергии активации различны. Но отношение скорости реакции с водородом к скорости реакции с бромом (при одинаковых температурах и концентрациях) примерно в девять раз больше, чем получится из расчета, если мы учтем разницу в энергиях активации. Объясните эту девятикратную разницу скоростей.

2. Скорость сгорания газообразного гептана $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ в автомобильном двигателе больше, чем газообразного изогептана. Объясните эту



разницу, если энергии активации обоих процессов близки между собой.

3. Алюминий легко реагирует с большинством неметаллов. Если кусочек алюминия поместить в чистый жидкий бром, то в течение некоторого времени (1—2 мин) не заметно никаких изменений. За этим «индукционным периодом» следует очень быстрая и бурная реакция. Как можно объяснить этот индукционный период?

4. Если в азотную кислоту поместить шарики из чистой меди, то сначала реакция идет с умеренной скоростью. С течением времени, однако, скорость реакции быстро увеличивается и, если не принять соответствующих мер предосторожности, может выйти из-под контроля. Какие меры предосторожности вы бы рекомендовали? (Проблема борьбы с самопроизвольным ускорением реакций очень обычна в химии, поэтому широко распространены стандартные меры предосторожности.)

5. Используйте данные табл. 2 (стр. 34) для расчета $\Delta E_{\ddagger}^{\ddagger}$ «реакции обесцвечивания».

4.

ОБРАЗОВАНИЕ И РАЗРЫВ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

Между любыми двумя атомами существуют силы притяжения. В этом смысле всякий атом может образовывать связь с любым другим атомом. Мы наблюдаем это не только на примере многочисленных известных нам химических соединений, но и на том факте, что все вещества могут переходить в жидкое и твердое состояние (если только температура достаточно мала, а давление достаточно высоко). В процессах конденсации и затвердевания проявляется действие сил притяжения между атомами или молекулами. Эти силы должны быть достаточно большими, чтобы удерживать частицы вместе, несмотря на беспорядочное тепловое движение, связанное с их кинетической энергией. Кроме того, мы знаем, что каждое вещество в какой-то мере растворимо в любом другом веществе. Это опять-таки указывает на то, что взаимодействие, хотя бы и слабое, существует во всех случаях.

Сильное и слабое взаимодействие

Конечно, силы взаимодействия не во всех случаях одинаковы по величине. Одной из наиболее прочных химических связей является связь между атомами азота в молекуле азота. Мы еще познакомимся с тем, как определяют силу связи между двумя частицами. Ее характеризует энергия, которую нужно затратить, чтобы полностью разъединить частицы. Эта величина энергии называется *энергией связи* или «силой» связи. Энергия связи в молекуле азота равна 225 ккал на 1 моль вещества. Наиболее слабая, по-видимому, связь между атомами гелия, энер-

гия которой составляет $\sim 0,02$ ккал/моль. Это меньше 0,0001 энергии связи азот — азот. Между этими пределами находятся разные по величине энергии связи других веществ.

Типичные величины энергий связи приведены в табл. 6. В каждом случае цифры указывают энергию, необходимую для полного разделения одного моля пар атомов.

Многие ученые делят связи на две группы — сильные и слабые. Часто их называют связями, вызванными химическими и физическими силами. Например, говорят,

Таблица 6

Величины энергии некоторых межатомных связей
при 0° К

Веще- ство	Жидкий гелий	Hg ₂	I ₂	Cl ₂	HI	H ₂	HF	N ₂
Связь между атомами	He	Hg	I	Cl	H—I	H	H—F	N
Энергия межатом- ной связи, ккал/моль	0,02	1,59	35,67	57,34	71,3	103,05	134,1	224,86

что атом углерода в молекуле метана связан с водородом химической связью, энергия которой составляет 100 ккал на 1 моль атомов водорода. В то же время говорят, что молекулы сжиженного метана связаны между собой физическими силами, причем энергия связи в среднем меньше 1 ккал/моль. Обычное плавление, испарение и конденсацию называют физическими процессами, поскольку они связаны с образованием и разрушением только слабых связей. Испарение бензина называют физическим процессом; для него требуется энергия около 7 ккал/моль. С другой стороны, химические процессы определяются как процессы, в которых разрушаются и образуются силь-

ные связи. Например, горение бензина на воздухе называют химическим процессом. В этом случае выделяется энергия, равная приблизительно 1300 ккал на 1 моль бензина.

Однако это деление на химические и физические процессы становится все менее убедительным, по мере того как мы все более подробно знакомимся с силами, действующими между атомами. Оказывается, что в обоих случаях природа действующих сил сходна. Кроме того, нет четкой границы между величинами энергии связи в разных процессах; они перекрывают друг друга. Для наших целей такое деление не нужно, и мы не будем рассматривать межатомные силы с разных позиций. Классифицировать эти силы взаимодействия мы будем по их величине, а не по тому, физические они или химические.

Природа межатомных сил

Все ученые согласны с тем, что атомы существуют и что они состоят из положительно заряженного ядра, вокруг которого двигаются отрицательно заряженные электроны. Подробности движения электронов неизвестны и, видимо, будут неизвестны и в дальнейшем. Однако из ряда экспериментов известно общее распределение электронного заряда вокруг ядра.

Известно, что особенно устойчивое распределение электронов вокруг ядра создается при их некотором определенном числе. Это количества электронов, которые содержатся в атомах таких газов, как гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон. Многие атомы реагируют таким образом, что получается такое же распределение электронов, как в перечисленных выше газах, или близкое к нему. Образующиеся при этом вещества особенно устойчивы. Типичными примерами являются хлористый натрий, кварц, окись кальция, графит, а также те газы, которые мы назвали выше. Действительно, до 1962 г. считалось, что эти газы вообще не могут образовывать химические соединения, поскольку их электроны образуют устойчивую конфигурацию.

Здесь нет необходимости подробно рассматривать вопрос о химической связи: нас интересует только разрыв и

образование таких связей. Однако полезно иметь в виду, что все известные силы притяжения между атомами связаны с одновременным притяжением одного или нескольких электронов к двум или больше ядрам.

Атом, как известно, может содержать такое количество электронов, что в сумме его заряд равен нулю. Но из этого еще не следует, что к ядру не может присоединиться больше электронов. Распределение электрического заряда вокруг ядра редко бывает идеально сферическим. Часто (например, если поблизости есть другие атомы) это распределение далеко от сферического. Поэтому не удивительно, что к не полностью «закрытому» ядру данного атома начинают притягиваться электроны другого атома. В результате атомы сближаются. Но когда они сближаются, то, конечно, начинает проявляться взаимное отталкивание электронов и взаимное отталкивание ядер. Поэтому устанавливается такое расстояние между ядрами, при котором сила притяжения (вызванная тем, что электроны притягиваются более чем к одному ядру) уравновешивается суммой сил взаимного отталкивания электронов и взаимного отталкивания ядер. Если кинетическая энергия атомов достаточно мала, то они находятся на таком близком расстоянии длительное время. В этом случае мы говорим, что образовалась химическая связь. Если же их кинетическая энергия возрастает, то они отделяются друг от друга.

Поэтому молекулы и конденсированные фазы могут существовать, если кинетическая энергия атомов, из которых они состоят, достаточно мала. Если же взаимное притяжение электронов несколькими ядрами мало по сравнению с кинетической энергией, то происходит отделение атомов друг от друга. Иначе говоря, молекулы и конденсированные фазы распадаются.

Пространственное распределение электронов вокруг ядра изучено очень подробно. Хорошо известно также, как связано это распределение с энергией взаимодействия ядер. Но для наших целей знание пространственного распределения не нужно. Мы будем рассматривать изменения этого распределения не с точки зрения пространственных изменений, а с энергетической точки зрения.

Виды движения молекул

При пропускании ультрафиолетовых лучей через газообразный хлористый водород образуются атомарный хлор и атомарный водород. Ультрафиолетовые лучи поглощают хлористым водородом, и их энергия переходит в кинетическую энергию движения атомов. При этом атомы разлетаются в разные стороны и молекула распадается. Изучение поглощенного света показывает, что молекулы хлористого водорода распадаются, если они поглощают энергию, равную 132 ккал/моль. Такую энергию хлористый водород может получить, если его молекулы поглощают свет с длиной волны $2,15 \cdot 10^{-5}$ см или меньше. (Известно, что энергия E света с длиной волны λ равна $\frac{K}{\lambda}$, где K — постоянная.) Но тот же спектр показывает, что поглощается также свет, имеющий другую длину волны и, следовательно, несущий другую энергию. На

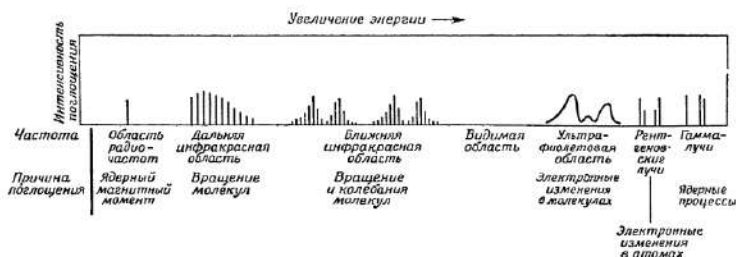


Рис. 13. Схематическое изображение спектра поглощения газообразного хлористого водорода. Обратите внимание, что в видимой области энергия не поглощается. С этим, конечно, связано то, что хлористый водород — бесцветное вещество. Но его молекулы поглощают энергию во многих других областях спектра. При этом меняется содержание их вращательной и колебательной энергии, а также энергии их электронов и ядерной энергии (масштаб выбран произвольно).

рис. 13 схематически показан весь спектр поглощения газообразного хлористого водорода. Молекулы других газов имеют сходные спектры поглощения. Во многих случаях эти спектры детально изучены с той точки зрения, какие изменения вызывает в молекуле поглощение света

той или иной энергии. Эти процессы довольно подробно изучены теоретически. Получены сравнительно простые уравнения, которые хорошо оправдываются на опыте.

На рис. 13 обозначены изменения, которые испытывает молекула при поглощении света различной энергии. Существует четыре основных типа таких изменений: 1) изменение энергии вращения молекулы; 2) изменение энергии молекулярных колебаний; 3) изменение распределения электронов в молекуле; 4) изменение ядерной энергии. В разных случаях эти процессы могут происходить порознь или одновременно. Аналогичная картина наблюдается и для других веществ.

Мы уже рассматривали поступательное движение (кинетическую энергию) молекул и распределение молекул по скоростям, описываемое теорией Максвелла — Больцмана. Теперь мы знаем, что молекулы могут вращаться, колебаться и что в них может изменяться распределение электронов вокруг ядер. Изменений, происходящих с самими ядрами, мы затрагивать не будем.

Надо отметить, что молекулы могут поглощать только характерные для данной молекулы и точно определенные порции энергии. Значит, энергия молекулы может изменяться только на некоторые, строго определенные количества. Поэтому молекула может содержать лишь определенные количества энергии. Эта энергия состоит из вращательной, колебательной энергии и энергии электронов.

Вращение молекул

Молекулы хлористого водорода могут, как видно из рис. 13, поглощать лучи в дальней инфракрасной области. Энергия, которая при этом поглощается, увеличивает вращательное движение молекул. Соответствующая часть рис. 13 изображена в увеличенном виде на рис. 14. Обратите внимание на то, что молекула может поглощать лишь некоторые, определенные количества энергии. Это значит, что она может иметь только определенные количества вращательной энергии или, как говорят, находится на определенных вращательных уровнях. Этот результат очень необычен, однако он вытекает из всего

известного экспериментального материала. Закономерное расположение линий в спектре можно объяснить, пользуясь понятием «уровней» вращательной энергии. Такие уровни схематически изображены на рис. 15. Назовем разницу энергии нижнего уровня (нулевой, или основной, уровень) и первого уровня квантом вращательной энергии. На рисунке видно, что разница энергий первого и второго уровня равна двум квантам, второго и третьего — трем квантам и т. д. Этот ряд энергетических уровней и изображен на рис. 15. Таким образом, полная вращательная энергия молекулы может соответствовать 1 кванту вращательной энергии, 3 квантам, 6 квантам, 10 квантам и т. д. Она не может соответствовать 2, 4, 5, 7, 8, 9 и т. д., а также любому дробному числу квантов.

Почему это так? На этот вопрос мы не можем ответить. Спектры, которые мы наблюдаем экспериментально, дают нам сведения о фактическом содержании энергии в молекуле. Мы обнаруживаем, что эти количества энергии могут содержаться в молекуле, а другие нет. Интересно, конечно, что эти количества так просто связаны между собой. Это облегчает запоминание, а также составление математических уравнений и создание теорий, соответствующих экспериментальным данным. Но все это не дает ответа на вопрос, почему в молекуле могут содержаться только определенные количества энергии. (Интересно отметить следующее. Мы обычно считаем, что энергия вращения больших предметов, т. е. предметов, значительно превышающих размеры молекул, может быть любой. Однако тщательное исследование показывает, что даже в этом случае возможны лишь определенные величины энергии, только они так близки друг к другу, что невозможно различить отдельные уровни.)

Колебания молекул

На рис. 16 изображен в увеличенном виде участок спектра хлористого водорода, соответствующий изменениям в колебаниях молекулы. Однако подробное рассмотрение показывает, что поглощение энергии в этой части спектра связано с изменениями как колебаний, так и вращения молекул. Изменения вращения происходят

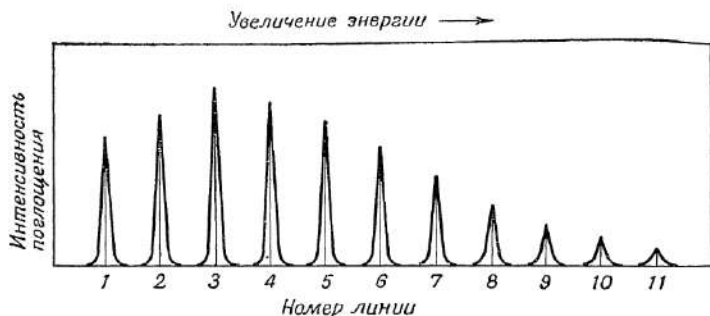


Рис. 14. Схематическое изображение спектра поглощения газообразного хлористого водорода в дальней инфракрасной области (масштаб произвольный). Обратите внимание на то, что линии расположены на равных расстояниях, и на закономерное изменение их интенсивности. Известно, что при поглощении энергии в этой области спектра увеличивается вращательная энергия молекул.

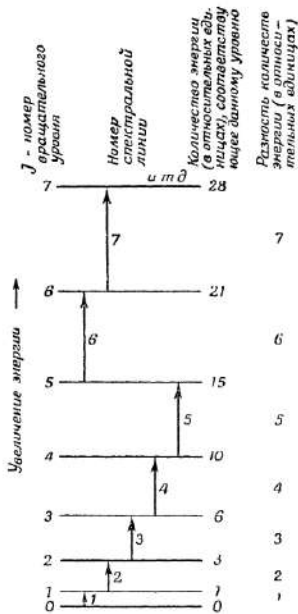


Рис. 15. Диаграмма вращательных энергетических уровней газообразного хлористого водорода. Его молекула может содержать только такие количества вращательной энергии, которые соответствуют горизонтальным линиям, обозначенным $J=0,1,2,3,4$ и т. д. Поглощение энергии происходит только в том случае, если молекула увеличивает количество своей вращательной энергии до ближайшего высшего уровня (иначе говоря, если $\Delta J = +1$). Энергия вращательных уровней относится как 0,1,3,6,10,15,21, 28 и т. д. Иначе говоря, она такова, что поглощаемая энергия (которая на рисунке обозначена вертикальными стрелками) различается для соседних линий на одну единицу вращательной энергии, называемую квантом вращательной энергии. Этим объясняется, что спектр состоит из линий, расположенных на равных расстояниях, как показано на рис. 14.

совершенно так же, как и в отсутствие колебаний (т. е. так, как описано в предыдущем разделе). Но теперь мы видим, что и колебательная энергия может иметь не все, а только определенные значения. С этим вы уже знакомы на примере обычных больших предметов (в отличие от случая вращения). Струна скрипки, кожа, натянутая на барабан, колокол — все они издадут звук определенного тона независимо от того, чем вызваны их колебания. Во всех этих случаях звук вызывается колебаниями резонирующего тела. Единственным отличием колебаний молекул от колебаний больших тел является отсутствие трения в молекулах. Отдельная молекула может колебаться неопределенно долго. А энергия колебания больших тел всегда стремится перейти в тепло.

На рис. 17 изображена диаграмма некоторых энергетических уровней молекулы хлористого водорода. Уровни, относящиеся к состоянию с наименьшей колебательной энергией, такие же, как мы уже рассмотрели в предыду-

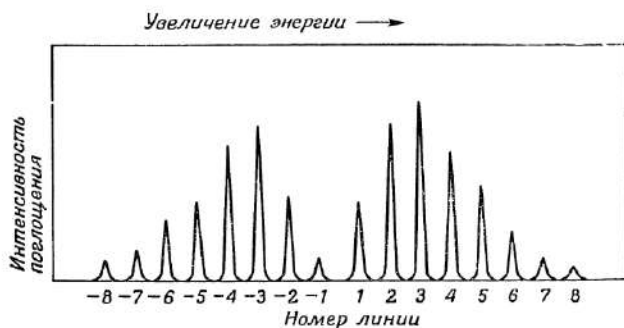


Рис. 16. Схематическое изображение участка спектра газообразного хлористого водорода в ближней инфракрасной области. Обратите внимание, что молекула может поглощать только вполне определенные порции энергии. Изображенная на рисунке группа линий вся в целом называется полосой. Она связана с некоторым изменением колебательной энергии молекулы. А отдельные линии из этой полосы соответствуют различным изменениям вращательной энергии. Каждая из них, таким образом, соответствует одному и тому же изменению энергии колебаний. Но одновременно с изменением колебательной энергии молекулы газообразного хлористого водорода происходят различные изменения ее вращательной энергии. Левая часть рис. 17 объясняет эту картину с точки зрения энергетических уровней.

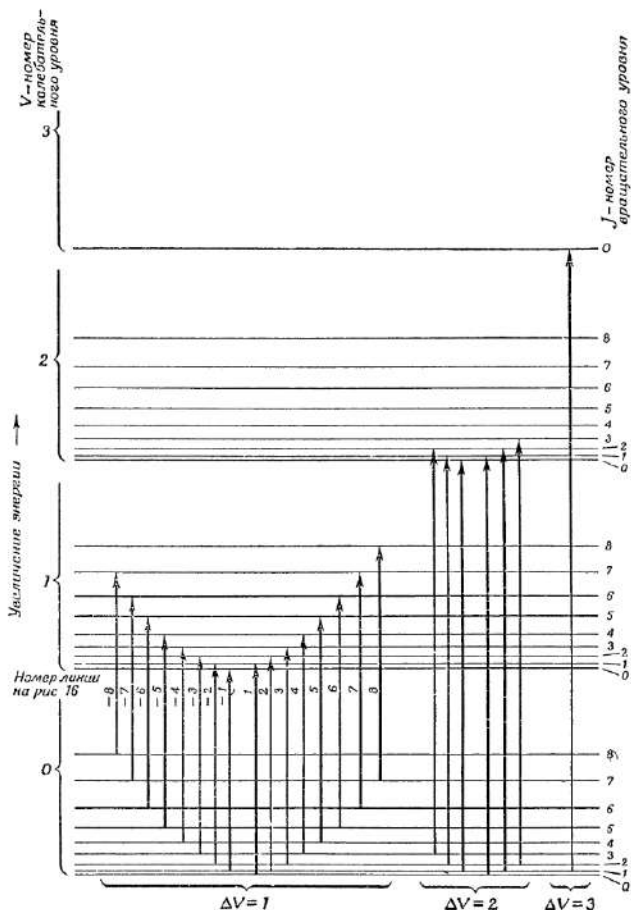


Рис. 17. Диаграмма некоторых колебательных и вращательных уровней молекулы газообразного хлористого водорода. Каждой линии поглощения, изображенной на рис. 16, соответствует вертикальная стрелка в левой части диаграммы. Длина этих стрелок пропорциональна изменению энергии молекулы при поглощении света. Стрелки пронумерованы, чтобы было ясно, какой из обнаруженных экспериментально линий (они показаны на рис. 16) соответствует каждая стрелка. Кроме того, на этой диаграмме обозначены некоторые процессы поглощения, при которых колебательная энергия изменяется на два или три кванта. Такие переходы вызывают появление дополнительных полос в ближней инфракрасной области спектра, указанной на рис. 13.

шем разделе. Но на этой диаграмме видно, что колебательная энергия может иметь и другие значения. И опять оказывается, что связь между этими значениями проста. Во всяком случае, низшие колебательные уровни связаны между собой проще, чем вращательные, поскольку колебательные уровни расположены на равных расстояниях. Пусть квант колебательной энергии есть разница между низшим и первым колебательными уровнями. Тогда, как видно из рисунка, разница колебательной энергии первого и второго или второго и третьего уровней тоже равна одному кванту. Однако эта простая закономерность соблюдается, как мы скоро увидим, только для низших колебательных уровней.

Существует много доказательств тому, что молекулы веществ, и в частности хлористого водорода, колеблются. При этих колебаниях расстояние между атомами, конечно, непрерывно меняется. За счет энергии колебания атомы сближаются, до тех пор пока их не остановит взаимное отталкивание электронов и ядер. После этого движение происходит в обратном направлении (атомы расходятся) до тех пор, пока их не остановит притяжение электронов обоими ядрами. Таким образом, колебательное движение в целом определяется взаимодействием определенного количества колебательной энергии и взаимного притяжения и отталкивания электронов и ядер. Атомы будут продолжать это движение назад и вперед до тех пор, пока не изменится одно из этих условий.

Если молекула поглотит энергию, то ее колебания усилятся. Ведь если кинетическая энергия атомов станет больше, они смогут сильнее сблизиться, преодолевая взаимное отталкивание электронов и ядер. Аналогично они смогут расходиться дальше, преодолевая силы притяжения электронов к ядрам. При поглощении все новых и новых порций энергии амплитуда колебаний возрастает. Экспериментально обнаружено, что при этом расстояние наиболее тесного сближения атомов уменьшается слабее, чем возрастает расстояние наибольшего удаления.

Таким образом, с ростом колебательной энергии возрастает среднее расстояние между атомами. Связь при этом все более и более растягивается. В конце концов ко-

лебательная энергия делается столь большой, что атомы разлетаются, т. е. молекула диссоциирует. Это произойдет, когда сумма кинетической энергии и энергии взаимного электрического отталкивания превысит энергию притяжения электронов двумя ядрами. Для того чтобы молекула, находящаяся в основном состоянии, разлетелась на части, она должна поглотить энергию, превышающую соответствующую энергию диссоциации.

Потенциальная энергия молекул

На рис. 18 изображена диаграмма, суммирующая сведения о вращательной и колебательной энергии и энергии диссоциации хлористого водорода. Плавная кривая схематически изображает наименьшие и наибольшие расстояния, которых достигают колеблющиеся атомы в зависимости от потенциальной энергии молекулы. Жирные горизонтальные линии схематически изображают некоторые из обнаруженных колебательных энергетических уровней. Когда молекула колеблется, то ее полная энергия остается постоянной, а взаимная потенциальная энергия ее частей изменяется так, как показывает плавная кривая. Более тонкие горизонтальные линии схематически изображают некоторые из обнаруженных вращательных уровней для данного колебательного состояния. Вся диаграмма в целом относится к одному из возможных распределений электронов в молекуле хлористого водорода.

К этой диаграмме можно добавить аналогичные диаграммы для других распределений электронов, как показано на рис. 19. Энергия электрона так же, как вращательная и колебательная энергии, может иметь только некоторые определенные значения. Поэтому обнаружены только некоторые потенциальные кривые, каждая из которых соответствует одному из возможных распределений электронов. На рис. 19 схематически изображено три возможных электронных состояния двухатомной молекулы типа молекулы хлористого водорода. В каждом из возможных электронных состояний (т. е. распределений электронов) наблюдается ряд различных значений колебательной энергии. И для каждого колебательного со-

стояния обнаруживаются лишь некоторые определенные вращательные уровни. Общая потенциальная энергия молекулы дается на оси ординат диаграммы. Она равна сумме вращательной, колебательной энергии молекулы и энергии электронов.

Можно сказать, что полная энергия молекулы равна сумме квантованных величин энергии, связанной с вращением, колебанием, электронным распределением, и кинетической энергии молекулы, вызванной ее перемещением в пространстве.

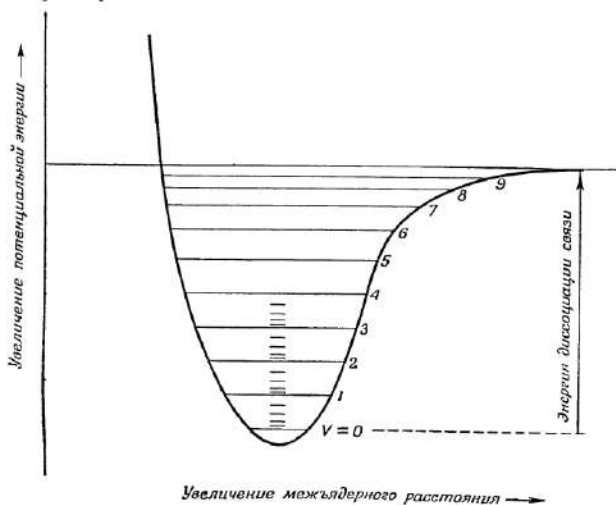
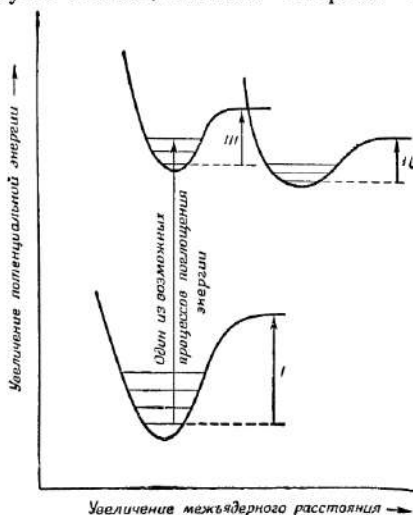


Рис. 18. Схематическая диаграмма потенциальной энергии молекулы газообразного хлористого водорода, находящегося в состоянии с наименьшей электронной энергией. Плавная кривая выражает зависимость полной потенциальной энергии молекулы от расстояния между ядрами. Горизонтальные линии внутри этой кривой обозначают возможные значения колебательной энергии. Кроме того, тонкими горизонтальными черточками обозначены энергетические уровни, связанные с вращением. Нижние колебательные уровни расположены на равных расстояниях друг от друга (т. е. так, как это изображено на рис. 17). Обратите внимание, что расстояние между более высоко расположенными уровнями убывает с ростом энергии и амплитуды колебаний. При некоторых больших значениях номера колебательного уровня V (так называемого колебательного квантового числа) энергия колебаний превосходит максимальную энергию взаимного притяжения двух атомов. В этом случае расстояние между атомами возрастает неограниченно, и молекула диссоциирует.

Любую пару притягивающихся атомов можно описать с помощью кривых потенциальной энергии, очень похожих на те, которые мы только что рассмотрели. Эти кривые для разных пар атомов различаются в основном глубиной минимума потенциальной энергии и величиной



Р и с. 19. Кривые потенциальной энергии для трех различных электронных состояний двухатомной молекулы (схематическая диаграмма). Цифрами I, II и III обозначены энергии диссоциации связей для этих состояний. Горизонтальными линиями обозначены некоторые возможные колебательные уровни в каждом электронном состоянии. Поглощение молекулой энергии видимого или ультрафиолетового света связано с переходами между различными электронными состояниями молекулы (см. рис. 13). При этом в молекуле изменяется распределение электронов, но, кроме того, в ней обычно меняется и содержание вращательной и колебательной энергии. Один из возможных переходов такого рода показан длинной вертикальной стрелкой в левой части диаграммы.

среднего расстояния между ядрами. Как мы помним, глубина минимума для двух атомов гелия равна приблизительно 0,02 ккал/моль. В случае атомов азота она равна 225 ккал/моль. Энергия, необходимая для разделения атомов азота, более чем в 10 000 раз превышает энергию, которую нужно затратить для разделения атомов гелия.

Энергия химической связи

Рассмотрим молекулу в ее нижнем колебательном и вращательном состоянии. *Энергией связи*, или «силой» *связи*, называют энергию, которую должна поглотить молекула, для того чтобы диссоциировать на две части (причем каждая из этих двух частей тоже должна находиться в низшем электронном, колебательном и вращательном состоянии).

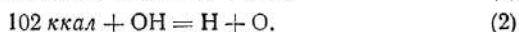
Согласно рис. 18, энергия связи равна разнице между энергией молекулы в нижнем энергетическом состоянии и наименьшей энергией, необходимой для диссоциации.

При комнатной температуре большинство молекул находится в своем нижнем электронном и колебательном состоянии. Следовательно, при комнатной температуре фактическая энергия диссоциации часто почти равна максимальной энергии диссоциации связи. При более высоких температурах энергия диссоциации бывает меньше из-за сильных колебаний молекулы. Таким образом, энергия диссоциации совпадает с энергией связи только в том случае, если исходные вещества и каждый из конечных продуктов находятся в наинизшем из возможных энергетических состояний.

Это ограничение относительно энергии продуктов диссоциации вызвано тем, что вращательная, колебательная энергия и даже энергия электронов частей молекулы, получившихся при диссоциации, могут значительно превосходить соответствующие низшие уровни. Понятно, что для диссоциации молекулы на части, обладающие избытком энергии, нужно затратить больше энергии, чем для ее диссоциации на части, имеющие минимальную энергию. Определение этой избыточной энергии частей молекулы является одной из главных трудностей при определении энергии связей. Сравнительно легко определить, какую энергию нужно затратить, чтобы разделить молекулу на части. Гораздо труднее определить содержание энергии в полученных продуктах диссоциации.

Энергия связи зависит не только от тех двух атомов, которые непосредственно связаны этой связью. Она зависит и от других, близлежащих атомов. Согласно современным данным, энергия диссоциации одной из связей

водород — кислород в молекуле H_2O (при диссоциации получаются H и OH) равна 118 ккал/моль. Энергия диссоциации связи водород — кислород в гидроксиде OH (при диссоциации получается H и O) составляет 102 ккал/моль. Экспериментально установлено, что в молекуле воды обе связи H—O одинаковы. Но энергия связи H—O в гидроксиде OH имеет явно другую величину. Реакции разрыва этих связей можно написать в виде уравнений



Полная энергия диссоциации воды на два атома водорода и один атом кислорода должна равняться сумме этих величин, т. е. 220 ккал/моль. Таким образом, средняя энергия связи в воде равна 110 ккал/моль, однако нужно помнить, что в молекуле воды нет связи с такой энергией диссоциации.

В таблицах чаще приводятся средние энергии связей. Эти средние значения могут быть использованы для расчета энергии, необходимой для полной диссоциации молекул многих веществ, которые еще не изучены экспериментально с этой точки зрения. Они даже являются основным средством для расчета энергий диссоциации. Например, величина средней энергии связи кислород —

Таблица 7

Энергия диссоциации некоторых связей^а

Связь	Энергия диссоциации, ккал/моль	Связь	Энергия диссоциации, ккал/моль
Li—Li	62,3	H—OH	118
Na—Na	17,5	O—H	102
K—K	11,8	H—CH_3	101
F—F	36,8	$\text{H—C}_2\text{H}_5$	96
Br—Br	45,19	$\text{H—C(CH}_3)_3$	89
H—Cl	102,13	$\text{H}_3\text{C—CH}_3$	83
H—Au	92,0	$\text{H}_3\text{C—CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	63

^а См. также табл. 6.

Таблица 8

Средние энергии связей

Связь	Энергия, ккал/моль	Связь	Энергия, ккал/моль
C—H	99	C—Cl	76
C—C	79	C—Br	63
C=C	141	C—O	80
C≡C	197	C=O	169
O—H	105	N—H	92

водород, приведенная выше (110 ккал/моль), в пределах 10% совпадает с фактической энергией диссоциации связей O—H. В табл. 7 указаны истинные энергии диссоциации связей для некоторых молекул, а в табл. 8 средние энергии отдельных связей.

Говоря об энергии связи, очень важно различать одинарные, двойные и тройные связи. Для разрыва кратных связей всегда требуется большая энергия, чем для разрыва одинарной связи между теми же атомами. Напомним, что для объяснения химических реакций нужно использовать истинные энергии связей (если они известны). Однако если пользоваться средними энергиями связей, то ошибка обычно не превышает 10%.

Образование химических связей

Итак, для разрыва связи молекула должна поглотить количество энергии, равное энергии диссоциации. Аналогично при рекомбинации (воссоединении) частей молекулы в целую молекулу выделяется соответствующее количество энергии. Если, например, для диссоциации молекулы водорода на атомы требуется 104 ккал/моль, то и при рекомбинации атомов водорода в молекулу выделяется тоже 104 ккал/моль. Рассмотрим процесс рекомбинации на молекулярном уровне с помощью диаграммы, изображенной на рис. 20.

При сближении двух атомов водорода они начинают притягивать друг друга. Поэтому каждый из них получает ускорение по направлению к другому. Их

притяжение усиливается по мере сближения. Скорость движения атомов вдоль линии, соединяющей их ядра, растет, и кинетическая энергия этого движения тоже

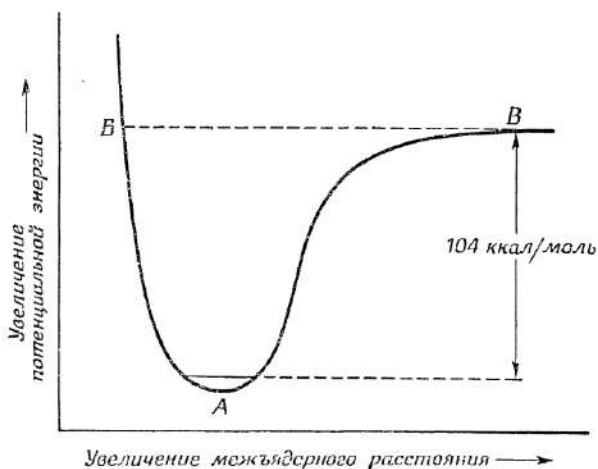


Рис. 20. Кривая потенциальной энергии молекулы газообразного водорода в состоянии с наименьшей энергией электронов. На рисунке обозначен нижний колебательный уровень и показана величина энергии диссоциации водорода (104 ккал/моль).

растет. Взаимное притяжение атомов вызывается, конечно, тем, что на близких расстояниях электроны притягиваются одновременно к обоим ядрам. Эта сила и заставляет атомы сближаться. Однако на еще более близких расстояниях начинает преобладать отталкивание между двумя ядрами и отталкивание между двумя электронами. Это происходит на расстояниях, меньших расстояния, соответствующего минимуму (А) на кривой потенциальной энергии. По мере дальнейшего уменьшения расстояния между ядрами, движение атомов навстречу друг другу начинает замедляться. Кинетическая энергия атомов начинает уменьшаться, а потенциальная энергия начинает расти. На некотором малом расстоянии В силы отталкивания на мгновение делают атомы неподвижными относительно друг друга. Но на этом малом расстоянии сумма электрических

сил отталкивания больше, чем электрические силы притяжения. Атомы начинают расходиться, как это происходит при колебаниях. Пока они «спускаются» по кривой потенциальной энергии, они испытывают ускорение. Это происходит до точки *A* (минимум на кривой потенциальной энергии). После этого они начинают «подниматься» по противоположной стороне кривой. Их скорость относительно друг друга падает. Но с этой стороны кривой ее верхняя часть плавно переходит в горизонтальную линию (в отличие от картины с противоположной стороны кривой). Таким образом, атомы достигают самого верха этой кривой, точки *B*, откуда началось их движение. Но здесь уже не действует сила, которая стремилась бы снова вернуть их навстречу друг другу. Поэтому атомы отделяются и разлетаются в разные стороны.

Два атома не могут образовать молекулу потому, что они не могли бы освободиться от энергии, которая выделилась бы при образовании связи. Ведь эта энергия в точности равна энергии, необходимой для разрыва связи. Поэтому после одного колебания атомы разлетаются. В результате атомарный водород оказывается сравнительно устойчивым и не образует молекул водорода. На этом, в частности, основано его использование в высокотемпературных горелках. Но все же атомарный водород не может храниться неопределенное время. Каким же образом он рекомбинируется в молекулы водорода?

Из нашего подробного описания столкновения двух атомов водорода следует, что «в контакте» они находятся в течение одного колебания. Если за это время пара атомов столкнется с каким-нибудь третьим телом, то оно может забрать часть ее энергии. Таким третьим телом может быть какой-нибудь третий атом или стенка сосуда, в котором хранится газ. Если столкнувшиеся атомы отдадут таким способом часть энергии, ее уже будет недостаточно для диссоциации. Они останутся вместе в виде молекулы водорода.

Передача энергии окружающей среде особенно быстро происходит в конденсированных фазах — в твердых телах и жидкостях, поскольку столкновения молекул

происходят в них особенно часто. И действительно, можно установить экспериментально, что передача энергии образовавшейся связи затруднена только в газах.

Наши рассуждения относятся к образованию любой химической связи. Связь может образоваться и быть устойчивой только в том случае, если есть какой-либо путь передачи окружающим телам хотя бы части энергии образовавшейся связи. В противном случае столкнувшиеся молекулы снова разлетаются, поскольку их кинетическая энергия слишком велика, чтобы они могли остаться вместе.

Однако сложные молекулы не обязательно должны передать энергию образовавшейся связи каким-то другим молекулам. Дело в том, что в сложных молекулах энергия может потребляться на усиление других видов внутримолекулярного движения. Энергия, выделившаяся при сближении частей молекулы, может быть израсходована, например, на усиление колебания и вращения молекулы. При этом энергия уходит из области образовавшейся связи, и связь уже не может диссоциировать.

Энергия связи и энергия активации

При чтении предыдущих разделов у читателя может создаться представление, что химические реакции происходят в том случае, если столкнувшиеся молекулы ориентированы должным образом и обладают энергией активации, достаточной для разрыва связи. Полученные части молекулы могут отделиться друг от друга и затем соединиться с другими осколками с образованием конечных продуктов. В этом случае энергия активации должна соответствовать энергии диссоциации разрывающейся связи. В табл. 9 сопоставлены значения энергий диссоциации связи и энергии активации некоторых реакций (данные приведены для суммарных реакций). Даже поверхностное знакомство с таблицей показывает, что между энергией диссоциации связи и энергией активации, измеренной экспериментально, нет общей зависимости. В большинстве случаев энергия активации немного меньше, чем энергия диссоциации наиболее

Таблица 9

Энергии связи и энергии активации некоторых реакций

Реакция	Энергия активации, ккал/моль	Энергия связи, ккал/моль
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ фотохимическая	60 ^a	$\text{H}_2 = 104$; $\text{Cl}_2 = 58$
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	44	$\text{HI} = 72$
$2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NoBr}$	1,3	$\text{NO} = 147$; $\text{Br}_2 = 45$
$\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{I}^-$	20	$\text{CH}_3 - \text{I} = 47$

^a Минимальная энергия кванта света, который может инициировать реакцию.

слабой связи в исходных веществах. Все имеющиеся данные говорят о том, что это справедливо для огромного большинства реакций.

В одном из случаев, указанных в табл. 9, энергия активации почти совпадает с энергией диссоциации одного из исходных веществ. Энергия активации фотохимической газовой реакции между водородом и хлором составляет 60 ккал/моль, а энергия диссоциации связи атомов хлора в молекуле Cl_2 равна 58 ккал/моль. Это указывает на то, что наиболее медленной стадией, т. е. стадией, ограничивающей скорость реакции, является, по-видимому, диссоциация молекулы хлора. Это подтверждают и другие данные.

Но почему энергия активации бывает обычно меньше, чем энергия диссоциации связи каждого из исходных веществ? Из того, что уже было сказано об энергетике и скорости реакций, должно быть ясно, что при прочих равных условиях реакции с малыми энергиями активации должны протекать быстрее. Каждая данная реакция может в принципе происходить по самым разнообразным механизмам. Но наиболее быстрый обычно тот из них, который имеет наименьшую энергию активации. Если возможен механизм реакции, который требует меньшей затраты энергии, чем разрыв связи, то по этому механизму будет превращаться больше молекул, чем по механизму, требующему разрыва связи. При значительной разнице в энергиях активации наши аналитические методы будут обнаруживать только наиболее быстрый механизм,

даже если реакция будет протекать в ограниченной степени и по другому механизму.

При распаде иодистого водорода образуется промежуточная молекула H_2I_2 . Оно получается при столкновении двух молекул HI . В молекуле H_2I_2 связи $H—I$ длиннее, а стало быть, и слабее, чем в молекулах HI . Но зато в ней образуется связь между двумя атомами водорода и связь между двумя атомами иода. Хотя эти связи и слабее, чем в молекулах H_2 и I_2 , все же при их образовании выделяется некоторая энергия. Ведь теперь электроны притягиваются к обоим ядрам водорода и обоим ядрам иода. Ослабление связей $H—I$ требует затраты энергии, хотя и меньшей, чем необходимо для полного разрыва связи. С другой стороны, при образовании новых связей $H—H$ и $I—I$ энергия выделяется. Энергия активации равна разности между этими величинами и, как и следовало ожидать, оказывается заметно меньше, чем энергия диссоциации связи.

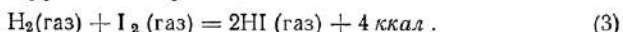
Большинство химических реакций происходит через образование промежуточных молекул. В этих молекулах новые связи начинают образовываться одновременно с разрывом старых связей. В результате энергия активации меньше, чем энергия, необходимая для полного разрыва старых связей. Поэтому образование промежуточных соединений — более быстрый путь реакции, чем механизм, требующий полного распада молекул исходного вещества.

Иначе обстоит дело при фотохимических реакциях. Так называются реакции, которые происходят под действием энергии излучения. В этих случаях расщепление молекулы на части является обычной стадией. Например, фотохимическая реакция между водородом и хлором начинается с расщепления молекулы Cl_2 на два атома Cl . Поглощенной энергии часто бывает достаточно для полного разрыва связи. Поэтому значительная часть данных по энергии диссоциации связей получена при изучении фотохимических процессов. Мы уже упоминали фотохимическую диссоциацию хлористого водорода, которая происходит при поглощении ультрафиолетового света.

Фотохимические реакции напоминают реакции, происходящие при столкновении молекул, в том смысле, что их можно рассматривать как результат столкновения молекулы с фотоном. Энергия фотона должна быть достаточной для активации молекулы. Кроме того, во многих случаях для поглощения фотона нужна даже определенная ориентация молекулы. Поскольку фотон можно рассматривать как «молекулу лучистой энергии», сходство получается довольно полным.

Энергетические диаграммы реакций

Для наглядного изображения энергетики реакции часто пользуются энергетическими диаграммами. Рассмотрим реакцию водорода с иодом. Механизм этой реакции очень прост, и относящиеся к ней данные легкодоступны. Суммарное уравнение реакции таково:



Это значит, что потенциальная энергия двух молей иодистого водорода на 4 ккал меньше, чем сумма потенциальных энергий одного моля водорода и одного моля иода. При реакции выделяется энергия, равная этой разнице. Изменения потенциальной энергии представлены графически на рис. 21. Если бы для реакции была необходима предварительная полная диссоциация молекул водорода и иода на атомы, то энергия активации равнялась бы сумме энергии диссоциации. Следовательно, она равнялась бы сумме 103 ккал/моль (для водорода) и 36 ккал/моль (для иода), т. е. 139 ккал на 1 моль вступающего в реакцию водорода. При соединении этих атомов в молекулу иодистого водорода выделялось бы такое количество энергии, которое необходимо для того, чтобы перевести атомы из активированного состояния в конечное энергетическое состояние, в котором они находятся в молекуле иодистого водорода. При этом выделялось бы количество энергии, равное, как видно из рис. 21, сумме энергии активации, которую мы только что рассчитали (139 ккал/моль), и изменения энергии при реакции в целом (4 ккал/моль), т. е. 143 ккал на 1 моль вступающего в реакцию водорода. В действительности энергия актива-

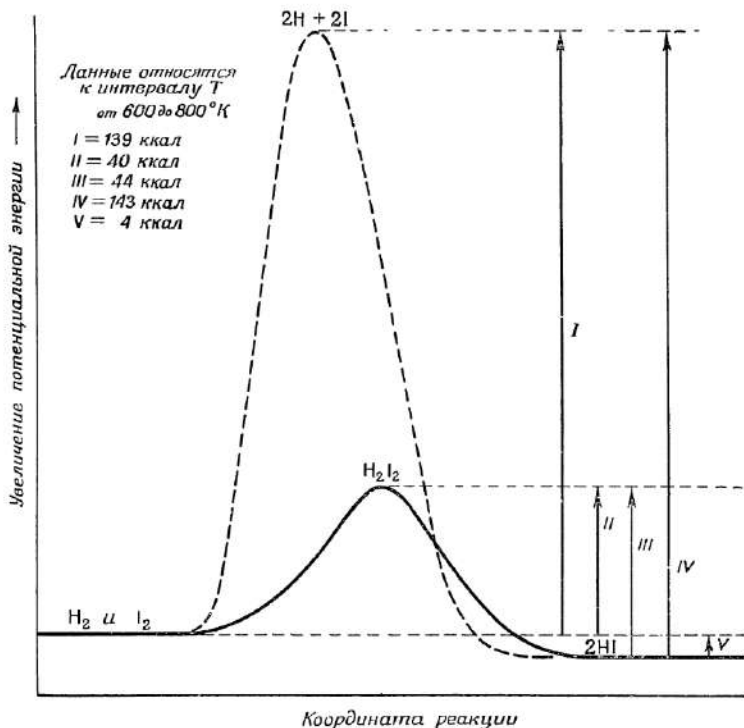


Рис. 21. Энергетическая диаграмма реакции $H_2 + I_2 = 2HI$. Если бы для превращения реагирующих веществ они должны были бы полностью диссоциировать на два атома H и два атома I, то величина энергии активации ΔE^+ прямой реакции соответствовала бы величине, обозначенной на рисунке цифрой I , а обратной реакции — цифрой IV . Но опыт показывает, что ΔE^+ прямой реакции равна величине, обозначенной на рисунке цифрой II , а обратной — цифрой III . Тот факт, что эти последние величины значительно меньше, чем I и IV , объясняется образованием промежуточной молекулы H_2I_2 . Общее изменение энергии ΔE при этой реакции обозначено цифрой V . Обратите внимание, что величина V не зависит от механизма реакции: как $I - IV = V$, так и $II - III = V$. Это было бы справедливо и для любой другой комбинации энергий активации. Всегда

$$\Delta E = \Delta E_{\text{прям}}^+ - \Delta E_{\text{обр}}^+$$

(Напомним, что величина энергий активации всегда положительна.)

ции этой реакции много меньше, чем 139 ккал/моль . Она равна 40 ккал на 1 моль вступающего в реакцию водорода. Значит, энергия, которая выделяется при распаде промежуточных молекул на 2 моля иодистого водорода (т. е. 44 ккал/моль), тоже значительно меньше, чем она была бы, если бы реакция шла через рекомбинацию атомарного водорода и атомарного иода. Но общее изменение энергии при реакции, т. е. 4 ккал/моль , не зависит от механизма. Оно зависит только от начального состояния исходных веществ и конечного состояния продуктов реакции. Поэтому для данной реакции она всегда равна 4 ккал/моль независимо от механизма.

Диаграмму, сходную с изображенной на рис. 21, можно построить для любой реакции, если известны ее общий энергетический эффект и энергия активации.

В качестве абсциссы в этих диаграммах используется так называемая координата реакции. Вообще говоря, она является сложной функцией межатомных расстояний. Но для практических целей и простых молекул можно считать, что она характеризует изменения в межатомных расстояниях, которые происходят при сближении исходных молекул, образующих активированный комплекс, и взаимном удалении продуктов реакции при распаде активированного комплекса. По оси ординат откладывается потенциальная энергия всей системы.

Полезно напомнить, что каждая энергетическая диаграмма реакции соответствует определенной взаимной ориентации в активированном комплексе. Энергетическая диаграмма, которая построена на основе опытных данных, соответствует ориентации, наиболее благоприятной для реакции. Диаграммы с менее благоприятной ориентацией соответствуют бóльшим энергиям активации и меньшим скоростям реакций.

Катализаторы

Вспомним реакцию с метиленовой синью, которую мы рассматривали во второй главе. Мы обнаружили тогда, что в стадии, определяющей скорость реакции, вполне возможно участие веществ, которые затем снова регенерируются, т. е. веществ, которые не расходуются при

реакции. Вещества, которые влияют на скорость химической реакции, но остаются в прежнем количестве после ее окончания (т. е. такие, концентрация которых не меняется в результате протекания реакции) называются *катализаторами*.

Присутствие катализатора дает реакции возможность протекать по новому механизму. Конечно, реакция может происходить так же и по старому механизму. Но уже сам факт, что в присутствии катализатора возможен новый, дополнительный механизм, означает, что суммарная реакция ускоряется. В действительности скорость реакции, идущей по новому механизму, обычно уже сама по себе значительно превосходит скорость реакции, идущей по старому механизму. Поэтому общая скорость реакции значительно возрастает. «Хорошим катализатором» считается такой, который вызывает наибольшее изменение скорости реакции. Катализатор может ускорять реакцию либо потому, что он облегчает ориентацию, либо потому, что новый механизм требует меньшей энергии активации, либо, наконец, по обоим причинам одновременно. Энергия активации каталитических реакций бывает и в самом деле низкой. При реакции окисления глюкозы, которую мы рассматривали во второй главе, катализатором служили метиленовая синь, ионы гидроксила и вода.

Известны также вещества, которые уменьшают скорость реакции. Их иногда называют отрицательными катализаторами. Термин этот довольно неудачен, но он часто используется. Отрицательные катализаторы вступают в реакцию с теми промежуточными соединениями, от концентрации которых сильно зависит скорость реакции. Если добавленное вещество очень быстро реагирует с этими промежуточными соединениями, то их концентрация резко падает и реакция практически прекращается. Наиболее известный способ действия отрицательных катализаторов — их реакция со свободными радикалами. Так называются молекулы, содержащие неспаренные электроны. Они играют огромную роль в цепных реакциях. В других случаях отрицательный катализатор может вступить в соединение с активной частью молекулы или активным участком поверхности, и тогда последние уже не смогут участвовать в реакции. Ацетанилид использу-

ется для стабилизации технической перекиси водорода. Это применение основано на свойстве ацетанилида быстро уничтожать свободные радикалы, которые катализируют реакцию распада перекиси водорода. Следы некоторых веществ, например соединений мышьяка, «отравляют» платиновый катализатор, используемый при окислении сернистого газа в серный ангидрид. Эти вещества «закрывают» активные места поверхности катализатора. Добавление окиси углерода уменьшает каталитическое действие метиленовой сини, а добавление кислоты — действие гидроксил-ионов. Слои краски действуют как отрицательный катализатор, препятствующий гниению дерева.

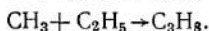
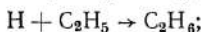
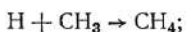
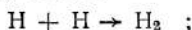
Вопросы

1. Многие замечали, что влажный воздух в подвале или пещере кажется холоднее, чем сухой воздух снаружи, даже если термометр показывает одну и ту же температуру. Объясните это явление. Заметьте, что если температура воздуха выше температуры человеческого тела (37°), то наблюдается обратное явление — влажный воздух кажется теплее.

2. Для того чтобы конструировать ракеты, нужно знать температуру газов после сгорания. Более старые расчеты были неточны. На их основе нельзя было строить хорошие ракеты. Температура газов, выходящих из сопла, оказывалась в действительности значительно ниже температуры, полученной при расчетах. В лабораториях для измерения количества тепла используются калориметры. Но в ракетных двигателях, работающих при температуре в несколько тысяч градусов Кельвина, происходит процесс, который не наблюдается в калориметрах. Он идет с поглощением энергии. Что это за процесс?

3. В газах реакционных камер на нефтеперерабатывающих заводах содержатся заметные концентрации H , CH_3 и C_2H_5 . Ниже указаны четыре реакции с участием этих радикалов. Какие факторы могут влиять на соотношение их скоростей? Образование какого из указанных продуктов наиболее вероятно, а какого — наименее ве-

роятно? Примите, что исходные концентрации этих радикалов близки между собой.



4. Ион водорода — один из самых известных и самых эффективных катализаторов в водных растворах. Чем это объясняется?

5. Начертите кривую типичной зависимости потенциальной энергии от координаты реакции. Что именно на этой кривой помогает определить скорость реакции? Как изменилась бы скорость реакции, если бы понизилась потенциальная энергия продуктов реакции? Если бы понизилась потенциальная энергия промежуточного соединения? Если бы понизилась потенциальная энергия исходных веществ? Каким способом практически можно было бы осуществить эти изменения?

5.

СКОРОСТЬ И РАВНОВЕСИЕ

До сих пор мы проводили различие между исходными и конечными веществами. Давайте теперь выясним, насколько существенно это различие в действительности.

Обратимые (и необратимые) реакции

Кривая, приведенная на рис. 21, выражает типичную зависимость потенциальной энергии от координаты реакции (или пути реакции). Давайте вернемся к этой кривой, чтобы снова рассмотреть систему водород — иод.

В смеси этих двух газов непрерывно и беспорядочно сталкиваются молекулы водорода и иода. Если столкновение происходит с нужной ориентацией и достаточной энергией, то химические связи могут перестроиться и может образоваться промежуточное соединение. Дальнейшая перестройка связей может привести к распаду промежуточного соединения на две молекулы иодистого водорода.

Но молекулы иодистого водорода будут беспорядочно сталкиваться с другими молекулами и на какое-то время сцепляться с ними. Они будут сталкиваться и с молекулами водорода, и с молекулами иода, и с молекулами иодистого водорода. Что произойдет при столкновении двух молекул иодистого водорода? Если столкновение произойдет с нужной ориентацией и с достаточной энергией, то, по-видимому, ничто не мешает образоваться промежуточному соединению, которое со временем может разложиться на молекулу водорода и молекулу иода. А это означало бы, что реакция изменила свое направление на обратное.

Таблица 10

Некоторые данные по равновесию системы H_2-I_2-HI
при $698,6^\circ K$

Опыт	Начальные концентрации, миллимоляр/л			Конечные концентрации, миллимоляр/л		
	H_2	I_2	HI	H_2	I_2	HI
1	10,6673	11,9652	0	1,8313	3,1292	17,671
2	10,6673	10,7610	0	2,2423	2,3360	16,850
3	11,3540	9,0440	0	3,5600	1,2500	15,588
4	8,6737	4,8468	5,326	4,5647	0,7378	13,544
5	0	0	10,692	1,1409	1,1409	8,410
6	0	0	4,646	0,4953	0,4953	3,655

В табл. 10 приведены некоторые опытные данные, подтверждающие реальность такой обратной реакции. Было взято несколько сосудов. Часть из них была наполнена смесью водорода и паров иода, часть — иодистым водородом, а один из сосудов содержал и то и другое. После стояния в течение некоторого времени при одной и той же температуре каждый сосуд содержал все три вещества. Содержимое всех сосудов пришло к равновесию. Итак, не только водород с иодом дают иодистый водород, но и иодистый водород может реагировать сам с собой, давая водород и иод.

Наше предположение о том, что характерные для молекул беспорядочные столкновения должны вызывать обратную реакцию, было интуитивным. Но оно подтверждается экспериментами. Больше того, оказывается, что наша идея имеет общее значение и применима к любой системе. Для успеха опыта нужно, конечно, чтобы каждое вещество присутствовало в сосуде в количестве, достаточном для того, чтобы его можно было определить доступными аналитическими методами. Однако огромное количество данных говорит о том, что обратимы все химические реакции. Только иногда реакция настолько полно идет в одном направлении, что обнаружение исходных веществ доступными методами оказывается невозможным. Правда, накопленный опыт указывает, что более точные измерения позволили бы обнаружить их некоторое количество.

Ниже мы приведем другие доказательства этого положения. Здесь же отметим только следующее. Все реакции обратимы, если ни один из продуктов реакции не удаляется из реакционного сосуда. Если же один или несколько продуктов реакции удаляются, то эти вещества, конечно, уже не могут участвовать в молекулярных столкновениях. В этих случаях обратная реакция невозможна.

Состояние равновесия

Представление об обратимости химических реакций приводит к некоторым интересным выводам о том состоянии, которого химическая реакция достигает по истечении достаточного времени.

Обратимся снова к системе водород — иод. Если опыт начат со смесью водорода и паров иода, то вначале столкновения могут происходить только между молекулами этих веществ. Столкновения между молекулами водорода могут приводить к обмену атомами водорода. То же самое относится и к молекулам иода. Суммарная реакция в этих случаях отсутствует. (Подумайте над вопросом, какой опыт помог бы выяснить, происходит ли такой обмен в действительности. Ниже мы вкратце обсудим такой метод.)

При столкновении молекул водорода и иода при благоприятной ориентации и достаточной энергии будут образовываться молекулы иодистого водорода. Сначала их будет мало, но со временем их концентрация будет увеличиваться. Если какая-нибудь из молекул иодистого водорода столкнется с молекулой водорода или иода, то между этими молекулами может произойти обмен атомами. Он и происходит в действительности, однако он не ведет к изменению состава молекул, находящихся в смеси. Но по мере роста концентрации молекул иодистого водорода растет и вероятность их столкновений между собой. Если столкновение происходит с нужной ориентацией и достаточной энергией активации, то может образоваться активированный комплекс (промежуточное соединение), а из него — молекулы водорода и иода. Вероятность этой обратной реакции растет с увеличением концентрации иодистого водорода. С другой стороны, по

мере того как водород и иод расходуются на образование иодистого водорода, падает вероятность столкновения молекул водорода и иода. Таким образом, скорость образования иодистого водорода будет с течением времени уменьшаться, в то время как скорость реакции между его молекулами будет возрастать.

При некоторой концентрации реагентов частота столкновений водорода и иода, приводящих к реакции, понизится настолько, что в конце концов сравняется со скоростью, с которой молекулы иодистого водорода реагируют друг с другом. Когда скорости этих двух реакций — прямой и обратной — станут равными, система в целом уже не будет изменяться. Иодистый водород будет образовываться и вновь испытывать превращение с одинаковой скоростью. То же относится и к водороду и иоду. Таким образом, концентрации всех компонентов реакции сделаются постоянными во времени; система придет к равновесию. Но реакции не прекращаются и в этом состоянии. Поэтому оно называется состоянием подвижного, или *динамического, равновесия*.

На рис. 22 схематично изображено изменение концентраций веществ во времени. (Мы принимаем, что в нашей системе возможна только одна реакция $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$.) Концентрации водорода и иода не обязательно должны быть равными в начальный момент, но уменьшаются они с одинаковой скоростью. Эта скорость падает со временем, поскольку с понижением концентрации реагентов уменьшается и число столкновений. Концентрация иодистого водорода со временем возрастает. Скорость этого роста в два раза больше скорости падения концентрации водорода или иода. Это получается потому, что для образования двух молей иодистого водорода нужен один моль водорода (а также иода). Скорость возрастания концентрации молекул HI тоже сначала велика, а затем падает. Ведь в единицу времени их образуется все меньше и меньше, а кроме того, они начинают реагировать между собой, образуя водород и иод. При равновесии все концентрации становятся постоянными во времени, и скорость их изменения обращается в нуль.

Подвижность этого равновесия можно доказать на опыте. Для этого нужно дать системе достигнуть равно-

веса и затем ввести в нее малые количества радиоактивного элементарного иода или водорода. Очень скоро после этого радиоактивность можно будет обнаружить в иодистом водороде. Можно поступить и иначе: ввести в систему немного иодистого водорода, содержащего радиоактивный водород или радиоактивный иод. В этом случае элементарный водород или элементарный иод быстро обогатится радиоактивными атомами. Измерение скоростей этих процессов показывает, что обмен атомами происходит также между молекулами HI, между молекулами H_2 и между молекулами I_2 .

Последний эксперимент нетрудно провести. Дело в том, что водород затвердевает при значительно более низкой температуре, чем остальные компоненты реакции.

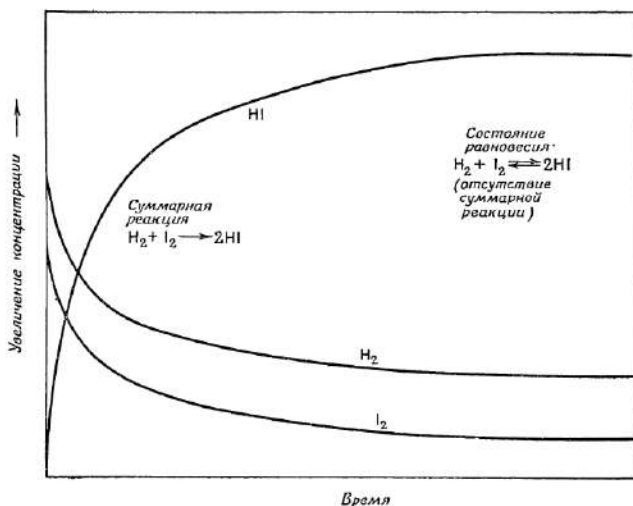


Рис. 22. Концентрации водорода, иода и иодистого водорода как функции времени (данные опыта 3 из табл. 10). В первый момент основным процессом является реакция $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$. При этом концентрации водорода и иода уменьшаются с одинаковой скоростью, а скорость возрастания концентрации иодистого водорода в два раза превышает эту скорость. В конце опыта достигается равновесие. При этом концентрации всех трех веществ становятся постоянными, поскольку прямая и обратная реакции протекают с равными скоростями, но в противоположных направлениях.

Поэтому поступают так: дают системе достигнуть равновесия, затем вводят иодистый водород, содержащий радиоактивный водород. Полученную смесь пропускают через ловушку, охлаждаемую жидким азотом. При этом иод и иодистый водород вымораживаются. Остающийся в газообразном состоянии водород оказывается радиоактивным. Это и доказывает динамический характер равновесия.

Все экспериментальные данные подтверждают, что химическое равновесие является подвижным, динамическим равновесием. При химическом равновесии состояние системы не меняется во времени и все возможные реакции протекают в обе стороны с одинаковой скоростью. Система в целом не испытывает никаких превращений, хотя атомы и молекулы продолжают участвовать в реакциях.

Эмпирическое исследование равновесия

В первых трех столбцах табл. 11 повторены данные, приведенные в табл. 10. Между ними заметна определенная связь. Если равновесная концентрация иодистого водорода приблизительно одна и та же (опыты 1, 2 и 3), то

Таблица 11

Эмпирическое исследование данных по равновесию системы $\text{H}_2\text{—I}_2\text{—HI}$ при $698,6^\circ\text{K}$ (равновесные концентрации в моль/л)

Опыт	I [H_2]	II [I_2]	III [HI]	IV $\frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]}$	V $\frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$
1	$1,8313 \cdot 10^{-3}$	$3,1292 \cdot 10^{-3}$	$17,671 \cdot 10^{-3}$	$3,25 \cdot 10^{-4}$	$1,835 \cdot 10^{-2}$
2	$2,2423 \cdot 10^{-3}$	$2,3360 \cdot 10^{-3}$	$16,850 \cdot 10^{-3}$	$3,11 \cdot 10^{-4}$	$1,853 \cdot 10^{-2}$
3	$3,5600 \cdot 10^{-3}$	$1,2500 \cdot 10^{-3}$	$15,588 \cdot 10^{-3}$	$2,86 \cdot 10^{-4}$	$1,831 \cdot 10^{-2}$
4	$4,5647 \cdot 10^{-3}$	$0,7378 \cdot 10^{-3}$	$13,544 \cdot 10^{-3}$	$2,49 \cdot 10^{-4}$	$1,835 \cdot 10^{-2}$
5	$1,1409 \cdot 10^{-3}$	$1,1409 \cdot 10^{-3}$	$8,410 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$1,840 \cdot 10^{-2}$
6	$0,4953 \cdot 10^{-3}$	$0,4953 \cdot 10^{-3}$	$3,655 \cdot 10^{-3}$	$6,70 \cdot 10^{-5}$	$1,832 \cdot 10^{-2}$

большим концентрациям водорода (см. столбец I) соответствуют меньшие концентрации иода (см. столбец II). Если же равновесная концентрация иодистого водорода

уменьшается (см. столбец III, опыты 5 и 6), то уменьшаются концентрации и водорода и иода (столбцы I и II).

Заметив подобную закономерность, мы обычно стараемся найти математическую формулу, которая бы ей соответствовала. Мы уже заметили, что равновесные концентрации водорода и иода связаны так, что рост одной из них ведет к уменьшению другой. Кроме того, мы заметили, что обе они растут с увеличением концентрации иодистого водорода. Что получится, если подставить опытные данные в простую формулу $\frac{[H_2][I_2]}{[HI]}$? (Величины в квадратных скобках обозначают концентрации соответствующих газов, выраженные в молях на литр.) Это сделано в столбце IV табл. 11. Мы видим, что полученные дроби обнаруживают постоянную тенденцию: они уменьшаются с уменьшением $[HI]$. Разделим эти дроби

еще раз на $[HI]$, т. е. рассчитаем величину $\frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2}$.

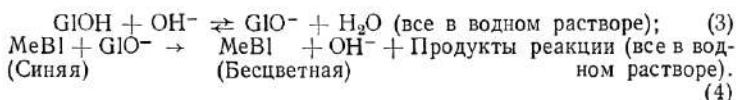
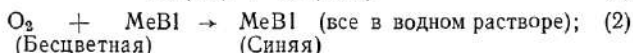
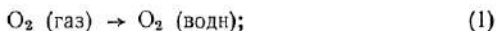
При этом обнаруживается примечательный факт: все дроби одинаковы (см. столбец V табл. 11).

Выражение такого рода можно написать для любой системы, находящейся в состоянии химического равновесия, и для каждой системы величина получаемой дроби постоянна, независимо от концентраций. Это было обнаружено эмпирическим путем еще в конце XIX века. Сначала это открытие подвергалось сомнению, но затем было подтверждено тщательными опытами. Полное теоретическое объяснение этой закономерности появилось только в 1910-х годах, но отдельные вопросы исследуются и до сих пор. Давайте попытаемся выяснить, почему существует эта закономерность.

Принцип микроскопической обратимости

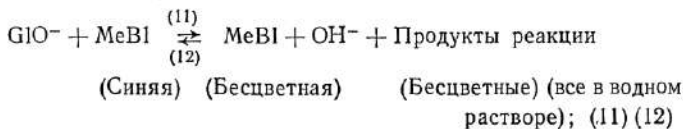
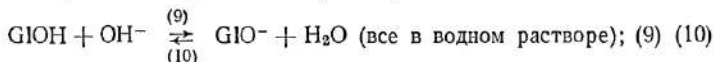
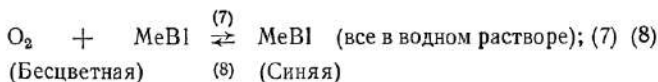
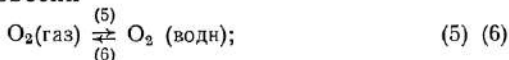
Реакция водорода с иодом происходит в одну стадию. Однако в общем случае реакция может состоять из нескольких стадий. Поэтому при рассмотрении равновесия мы должны, вообще говоря, учитывать несколько реакций. Давайте рассмотрим реакцию с метиленовой синью. (Напомним, что MeI обозначает метиленовую синь,

GIОН — глюкозу.) Во второй главе мы пришли к следующему механизму этой реакции:

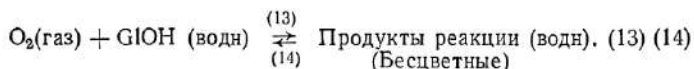


Обсуждая этот механизм, мы интересовались лишь прямой реакцией, ведущей к образованию конечных продуктов. Это и обозначают стрелки в уравнениях отдельных стадий. Однако наша система, как и все другие системы в закрытых сосудах, должна прийти в конце концов к равновесию. Сначала должны уменьшаться концентрации кислорода и глюкозы; при этом будет уменьшаться вероятность их столкновения и участия в реакции. Концентрации продуктов реакции будут расти. Значит, будет увеличиваться и скорость обратной реакции. В конце концов система придет к равновесию. Тогда любая из написанных выше реакций будет протекать в обоих направлениях. Это можно наглядно обозначить двойными стрелками [как в уравнении (3)]. Если вся система находится в равновесии, то и каждая из стадий тоже находится в состоянии равновесия. Эта мысль известна как *принцип микроскопической обратимости*.

Итак, при равновесии



Суммарная реакция:



Таким образом, продукты реакции должны находиться в равновесии с исходными веществами, хотя это равновесие и не непосредственное.

Как было показано раньше [см. главу 3, уравнение (2)], скорость каждой стадии можно записать в виде

Скорость = $k \times$ (Функция концентраций веществ, исходных для этой стадии). (15)

Величина, стоящая в скобках, равна просто произведению концентраций веществ, которые являются исходными для данной стадии. Ведь для реакции необходимо столкновение молекул реагирующих веществ, а число этих столкновений в секунду зависит от произведения концентраций.

Рассмотрим, например, реакции (9) и (10). Для реакции (9) можно написать:

$$(\text{Скорость реакции})_9 = k_9[\text{GIOH}][\text{OH}^-]. \quad (16)$$

Подстрочный индекс 9 означает, что уравнение относится к реакции (9).

Для реакции (10):

$$(\text{Скорость реакции})_{10} = k_{10} [\text{GIO}^-][\text{H}_2\text{O}].$$

При равновесии скорости этих двух противоположных реакций становятся равными:

$$(\text{Скорость реакции})_9 = (\text{Скорость реакции})_{10}; \quad (17)$$

$$k_9[\text{GIOH}][\text{OH}^-] = k_{10}[\text{GIO}^-][\text{H}_2\text{O}]. \quad (18)$$

Преобразуем уравнение (18) так, чтобы величины k оказались с одной стороны знака равенства, а концентрации — с другой:

$$\frac{k_9}{k_{10}} = \frac{[\text{GIO}^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{GIOH}][\text{OH}^-]} = k'_{9,10}. \quad (19)$$

Поскольку отношение k_9 и k_{10} тоже постоянная величина, мы можем обозначить его $k'_{9,10}$. Но концентрацию воды $[H_2O]$ тоже можно считать постоянной. Ведь в водном растворе она очень велика, и поэтому при реакции изменяется лишь незначительно. Следовательно, мы можем написать

$$\frac{[GlO^-]}{[GlOH][OH^-]} = \frac{k'_{9,10}}{[H_2O]} = K_{9,10}. \quad (20)$$

Уравнения (9) и (10) характеризуют динамическое равновесие между глюкозой, ионом гидроксила и глюкозид-ионом в водном растворе. Величину $K_{9,10}$ называют константой равновесия для этого случая.

Таким же образом мы можем рассмотреть каждую стадию реакции. Однако достаточно сказать, что если реакция проходит через какие-либо стадии, то для равновесных условий всегда можно написать выражение константы равновесия для любой из них. И с помощью таких же расчетов мы можем показать, что выражение для константы равновесия K всегда бывает одного и того же типа. Оно всегда дробное. Числитель представляет собой произведение концентраций веществ, формулы которых находятся в правой части уравнения реакции, знаменатель — произведение концентраций веществ, формулы которых стоят в левой части уравнения реакции (т. е. исходных веществ). При этом концентрация каждого вещества возводится в степень, равную коэффициенту, стоящему перед этим веществом в химическом уравнении.

Достаточно просто посмотреть на уравнения (5) и (6), (7) и (8), (9) и (10), (11) и (12), чтобы написать следующие выражения для констант равновесия:

$$K_{5,6} = \frac{[O_2 \text{ (водн)}]}{[O_2 \text{ (газ)}]}; \quad (21)$$

$$K_{7,8} = \frac{[MeVI\text{-синяя}]}{[O_2 \text{ (водн)}] [MeVI\text{-бесцветная}]}; \quad (22)$$

$$K_{9,10} = \frac{[GlO^-]}{[GlOH] [OH^-]}; \quad (23)$$

$$K_{11, 12} = \frac{[MeVI\text{-бесцветная}] [OH^-] [\text{Продукты реакции}]}{[GlO^-] [MeVI\text{-синяя}]}. \quad (24)$$

Перемножив эти четыре уравнения, мы получим интересный и важный результат. Произведение членов, стоящих слева, $K_{5,6}$, $K_{7,8}$, $K_{9,10}$, $K_{11,12}$, тоже является константой. Обозначим его K_{5-12}

$$K_{5,6} \times K_{7,8} \times K_{9,10} \times K_{11,12} = K_{5-12} \quad (25)$$

$$K_{5-12} = \frac{[\text{O}_2 (\text{водн})]}{[\text{O}_2 (\text{газ})]} \times \frac{[\text{MeVI-синяя}]}{[\text{O}_2 (\text{водн})] [\text{MeVI-бесцветная}]} \times \\ \times \frac{[\text{GIO}^-]}{[\text{GIOH}] [\text{OH}^-]} \times \\ \times \frac{[\text{MeVI-бесцветная}] [\text{OH}^-] [\text{Продукты реакции}]}{[\text{GIO}^-] [\text{MeVI-синяя}]} \quad (26)$$

Посмотрим на правую часть этого сложного уравнения. Мы заметим, что многие члены числителя совпадают с членами знаменателя. Если их сократить, то получится

$$K_{5-12} = \frac{[\text{Продукты реакции}]}{[\text{O}_2 (\text{газ})] [\text{GIOH}]} \quad (27)$$

Сравним это выражение с уравнением суммарной реакции



Мы видим, что в выражении для K_{5-12} присутствуют концентрации всех исходных и конечных веществ суммарной реакции и отсутствуют концентрации всех других веществ. Этот важный вывод имеет общее значение. Для любой системы, находящейся в равновесии, мы можем написать функцию концентраций, которая будет постоянной величиной при любой заданной температуре. Для этого нужно знать только уравнение суммарной реакции. Для определения численной величины константы (ее обозначают символом K или $K_{\text{равн}}$) нужно измерить концентрации всех исходных и конечных веществ в условиях равновесия и подставить их численные значения в алгебраическое выражение для K . (При этом значения равновесных концентраций могут быть самыми разными.) Полученные численные значения констант могут быть использованы для предсказания других возможных комбинаций

Формулы некоторых констант равновесия

Равновесная реакция	Формула константы равновесия
$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$	$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}$; обратите внимание: $[\text{HI}]^2$, поскольку в уравнение реакции входит 2HI
$\text{GIOH} + \text{OH}^- = \text{GIO}^- + \text{H}_2\text{O}$	$K = \frac{[\text{GIO}^-]}{[\text{GIOH}] [\text{OH}^-]}$; $[\text{H}_2\text{O}]$ включена в K , так как концентрация воды постоянна
$\text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$K = \frac{[\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}_2] [\text{C}_2\text{H}_4]}$
$2\text{H}_2 (\text{газ}) + \text{O}_2 (\text{газ}) = 2\text{H}_2\text{O} (\text{газ})$	$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]}$; обратите внимание: $[\text{H}_2\text{O}]$ осталась в формуле, так как концентрация паров воды может меняться
$3\text{Fe} (\text{тв.}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{газ}) = \text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{тв.}) + 4\text{H}_2 (\text{газ})$	$K = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$; концентрации $\text{Fe} (\text{тв.})$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{тв.})$ включены в K , поскольку концентрация чистого твердого тела постоянна при постоянной температуре
$2\text{A} + 3\text{B} = 4\text{D} + \text{E}$	$K = \frac{[\text{D}]^4 [\text{E}]}{[\text{A}]^2 [\text{B}]^3}$ (общий случай)

равновесных концентраций. Любая комбинация концентраций, которая не удовлетворяет алгебраическому выражению константы равновесия, соответствует неравновесному состоянию системы.

В табл. 12 приведены выражения констант равновесия для некоторых других суммарных реакций. Обратите внимание, что эти выражения можно написать просто на основе уравнений суммарных реакций. Рассматривать стадии процессов нет необходимости. Достаточно просто подставить в числитель произведение концентраций конечных продуктов (каждая концентрация должна быть в соответствующей степени), а в знаменатель — произведение концентраций исходных веществ (тоже в соответствующих степенях). Степень, в которую возводится концентрация каждого вещества, равна коэффициенту, стоящему перед формулой этого вещества в уравнении суммарной реакции. Полученная дробь и есть константа равновесия K для данной суммарной реакции.

Доказать, что такое выражение для константы равновесия существует, можно разными способами. Сначала, используя экспериментальные данные, мы показали существование такой функции для реакции водорода с иодом. Затем мы использовали принцип микроскопической обратимости и обобщили этот результат. Возможны и другие пути. Тот факт, что вывести уравнение константы равновесия можно многими независимыми друг от друга способами, еще больше укрепляет нас в наших представлениях о динамическом и обратимом характере химического равновесия, если только время достаточно для установления равновесия.

Состояние равновесия и концентрации

Выражение для константы равновесия всегда показывает алгебраическую связь между концентрациями разных веществ, участвующих в равновесной реакции. Известно, что изменение концентрации любого компонента реагирующей смеси смещает равновесие. Представим себе, что концентрация какого-либо вещества в равновесной смеси повысится. Тогда возрастет число столкновений, которые испытывают молекулы этого вещества в еди-

ницу времени, а следовательно, возрастут и скорости реакций с участием этого вещества. Поэтому концентрация того вещества, которое мы добавили, будет стремиться понизиться. А с ней будут уменьшаться концентрации и всех тех веществ, которые могут реагировать с нашим веществом. Увеличение скоростей части реакций приведет к повышению концентрации продуктов этих реакций. Но по мере роста концентраций последних, они в свою очередь, начнут реагировать быстрее. В конце концов будет достигнуто новое равновесие. В этом новом состоянии все реакции будут протекать немного быстрее, чем в исходном состоянии, но каждая реакция будет протекать в прямом и обратном направлении с одинаковой скоростью. Динамическое равновесие восстановится. Если мы уменьшим концентрацию какого-либо из веществ, то результат будет обратным. Все реакции начнут замедляться, до тех пор пока не будет достигнуто новое состояние равновесия.

Влияние увеличения или уменьшения концентрации какого-либо из веществ реакционной смеси можно рассчитать. Для этого надо знать выражение константы равновесия и стехиометрию реакции. (Так называется соотношение между количеством молей реагирующих веществ. Оно видно из коэффициентов уравнения реакции. Стехиометрические данные вместе с выражением для константы равновесия дают обычно возможность рассчитать стандартным путем количественные изменения в смеси.)

Состояние равновесия и изменение температуры

При равновесии скорости всех противоположно направленных реакций равны. Но, кроме концентрации, на скорости реакций, а следовательно, и на состоянии равновесия может оказывать влияние и температура.

Когда мы применяли принцип микроскопической обратимости к реакции с метиленовой синью, мы убедились, что константа равновесия представляет собой произведение констант скоростей всех стадий равновесного процесса [см. уравнения (20) и (26)]. Поэтому все, что влияет на константы скорости, должно влиять также и на константу равновесия.

Влияние температуры на константу скорости определяется главным образом энергией активации [вспомним уравнение (10) главы 3]:

$$k = C e^{-\frac{\Delta E^\ddagger}{RT}} \quad (29)$$

Для отдельной стадии (например, для реакции водорода с иодом или глюкозы с гидроксил-ионом) константа равновесия равна отношению констант скорости прямой и обратной реакций:

$$\begin{aligned} K_{\text{равн}} &= \frac{k_{\text{прям}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{C_{\text{прям}} e^{-\frac{\Delta E_{\text{прям}}^\ddagger}{RT}}}{C_{\text{обр}} e^{-\frac{\Delta E_{\text{обр}}^\ddagger}{RT}}} = \\ &= C' e^{-\frac{(\Delta E_{\text{прям}}^\ddagger - \Delta E_{\text{обр}}^\ddagger)}{RT}} \quad (30) \end{aligned}$$

Мы показали, что ΔE^\ddagger равна разности между энергией активированного комплекса и энергией исходных веществ:

$$\Delta E^\ddagger = E_{\text{компл}} - E_{\text{исх}} \quad (31)$$

Значит,

$$\Delta E_{\text{обр}}^\ddagger = E_{\text{компл}} - E_{\text{кон}} \quad (32)$$

и

$$\Delta E_{\text{прям}}^\ddagger = E_{\text{компл}} - E_{\text{исх}} \quad (33)$$

где $E_{\text{компл}}$, $E_{\text{исх}}$ и $E_{\text{кон}}$ — энергии соответственно активированного комплекса, исходных веществ и конечных продуктов. Подставляя уравнения (32) и (33) в уравнение (30), получим

$$K_{\text{равн}} = C' e^{-\frac{(E_{\text{компл}} - E_{\text{исх}}) - (E_{\text{компл}} - E_{\text{кон}})}{RT}}; \quad (34)$$

$$K_{\text{равн}} = C' e^{-\frac{E_{\text{кон}} - E_{\text{исх}}}{RT}} \quad (35)$$

Но

$$E_{\text{кон}} - E_{\text{вск}} = \Delta E, \quad (36)$$

где ΔE — суммарное изменение энергии в реакции (стадии). Таким образом,

$$K_{\text{равн}} = C'e^{-\frac{\Delta E}{RT}}. \quad (37)$$

Из уравнения (37) следует интересный вывод, что константа равновесия (а стало быть, и состояние равновесия) не зависит от энергии активации. Эксперименты подтверждают это: энергия активации действительно не влияет на состояние равновесия.

Но уравнение (37) показывает, что константа равновесия зависит от температуры и от общего (суммарного) изменения энергии при реакции. Это предсказание теории также подтверждается опытами. Если построить график, на котором по оси абсцисс отложить $\frac{1}{T}$ (где T — абсолютная температура в градусах Кельвина), а по оси ординат — логарифм константы равновесия, то действительно получается прямая линия с наклоном, равным $-\frac{\Delta E}{R}$, как и должно следовать из уравнения (37). Напомним, что если по оси абсцисс отложить $\frac{1}{T}$, а по оси ординат — логарифм константы скорости, то тоже получается прямая линия. Ее наклон в этом случае равен $-\frac{\Delta E^\ddagger}{R}$.

(Читатель, знакомый с теорией этого вопроса, может заметить, что мы говорим все время о ΔE , а не о изменении энтальпии ΔH . Почти во всех случаях разница в числах получается очень небольшой, и упрощение, которое мы допускаем, не должно сильно дезориентировать читателя или затруднить ему понимание более полного изложения вопроса.)

Мысль о том, что состояние равновесия (а следовательно, и глубина протекания реакции) должно зависеть от ΔE , хорошо согласуется с нашими представлениями об энергии связи. Если ΔE отрицательно, то при реакции выделяется энергия. Это значит, что связи в продуктах

реакции в среднем более сильные, чем в исходных веществах. В главе 4 мы предположили, что существует тенденция к образованию сильных связей. А из уравнения (37) мы видим, что большим отрицательным значениям ΔE соответствуют большие значения K . Это говорит о том, что такие реакции проходят в большей степени.

Таким образом, мы приходим к важному выводу: состояние равновесия зависит от суммарного изменения энергии при реакции, в то время как скорость реакции зависит от энергии активации. Мы можем объяснить этот факт несколько другими словами: скорость реакции в прямом направлении зависит от энергии активации в этом направлении. Скорость обратной реакции зависит от энергии активации для обратного направления. Разница этих энергий активации в точности равна суммарной энергии реакции. Именно эта разница и определяет константу равновесия и ее зависимость от температуры.

Состояние равновесия и катализаторы

Экспериментально установлено, что катализаторы никогда не смещают равновесия и не меняют величины константы равновесия. Катализаторы уменьшают время, необходимое для достижения равновесия, но не влияют на равновесные концентрации.

Мы можем это объяснить, если вспомним, что было сказано о соотношении константы равновесия, энергий активации и суммарного изменения энергии при реакции. Катализатор не изменяет ни начального, ни конечного состояния реагирующих веществ. Значит, он не влияет на общий энергетический эффект реакции. Он только дает реакции возможность протекать по новому механизму. Увеличение же скорости реакции в присутствии катализатора обычно вызывается снижением энергии активации. Но энергия активации не влияет на положение равновесия; следовательно, на него не оказывает влияния и присутствие катализатора.

Поскольку катализатор ускоряет прямую реакцию, не влияя на равновесие, он во столько же раз должен ускорять и обратную реакцию. Ведь при равновесии скорости прямой и обратной реакций равны.

Состояние равновесия и ориентационные эффекты

Энтропия активации или, иначе говоря, ориентационные требования для прямой и обратной реакций редко совпадают. Общая тенденция такова, что реакции с менее жесткими требованиями ориентации, т. е. с более низкой энтропией активации, происходят быстрее, а с более жесткими требованиями, т. е. с более высокой энтропией активации, медленнее. Значит, в больших концентрациях накапливаются при равновесии те вещества, для взаимодействия которых необходимо выполнение особенно жестких требований ориентации. Катализатор может изменить энтропию активации, однако и в этом случае он не влияет на положение равновесия. Он влияет только на скорости.

Рассмотрим в качестве примера ферментативный синтез белков из простых аминокислот. Прежде чем произойдет соединение молекул аминокислот в молекулу белка, каждая из них должна быть точно ориентирована (иногда даже в высшей степени точно). Поэтому скорость образования белка может быть незначительной. Ферментами, или энзимами, называются биологические катализаторы. Некоторые из них катализируют синтез белков. Один из способов их действия может заключаться в удержании аминокислот в нужной взаимной ориентации, что и вызывает ускорение реакции синтеза белка. Таким образом, фермент может снижать энтропию активации. Но он ускоряет также и обратную реакцию — распад белка, причем распад он ускоряет в точно такой же мере, как и синтез. Итак, никаких изменений равновесия не происходит, но скорость реакции увеличивается благодаря тому, что фермент помогает ориентации.

Ниже мы рассмотрим эти энтропийные, или геометрические эффекты более подробно. Дело в том, что они так же сильно влияют на равновесие, как концентрация или энергия. В некоторых случаях они являются даже главным фактором.

Стремление к равновесию

Молекулы исходных веществ, которые имеют низкую энергию активации и которым для реакции достаточно выполнения небольших требований ориентации, будут реагировать почти при каждом столкновении. Их концентрации будут быстро уменьшаться. И напротив, исходные вещества, которым для реакции необходимы высокая энергия активации и выполнение жестких требований ориентации, будут реагировать медленно, и их концентрация будет стремиться возрастать. В каждой данной системе могут происходить все возможные реакции. Однако вещества, которые реагируют медленнее других, будут иметь наиболее высокие концентрации*.

В результате беспорядочных столкновений система приходит к состоянию динамического равновесия. При этом происходят все возможные реакции, и скорость каждой прямой реакции в точности совпадает со скоростью соответствующей обратной реакции. Если столкнувшиеся молекулы обладают низкой энергией, то они просто отскакивают друг от друга. Если же их энергия высока, то возможна химическая реакция. Относительные концентрации веществ в равновесной системе зависят от ориентации и энергии активации, необходимых для их образования и дальнейшего превращения.

Мы можем объяснить это и по-другому. Каждый атом притягивает в какой-то степени другие атомы и поэтому стремится образовать большое количество химических связей. Но, с другой стороны, раз атом уже образовал несколько связей, образование новых сильных связей становится все менее вероятным. В любой системе наиболее устойчивым будет такое распределение связей, при кото-

* В этом утверждении нет противоречия с тем, что было сказано раньше (о том, что положение равновесия зависит от ΔE , а не от энергии активации ΔE^\ddagger). На рис. 21 видна связь между ΔE и ΔE^\ddagger . Если ΔE отрицательно, то ΔE^\ddagger прямой реакции меньше, чем ΔE^\ddagger обратной реакции. Значит, прямая реакция происходит быстрее, и равновесие достигается при большей концентрации ее конечных продуктов, чем исходных веществ. К тому же выводу приводит непосредственное применение уравнения (37). — *Прим. перев.*

ром максимальна энергия связи, а не такое, при котором максимально общее число связей.

Так, например, каждый атом натрия в металлическом натрии образует сильные связи с 8 другими атомами натрия, поскольку в этом случае энергия связи максимальна. Она больше, чем если бы ближайших соседних атомов было 6 или 10. Однако кристаллическое строение большинства металлов характеризуется тем, что каждый атом имеет 12 ближайших соседей. Значит, для этих металлов такое расположение дает наиболее сильные связи.

Атом углерода обычно образует 4 очень сильные связи. Но они не препятствуют существованию дополнительных связей. Поэтому метан CH_4 , помещенный в атмосферу атомарного водорода, может образовывать на короткое время соединение CH_5 . Однако атомы водорода связываются с другими атомами водорода гораздо сильнее, чем с молекулами метана. Поэтому в этой системе при равновесии обнаруживаются в основном молекулы метана и водорода, а не CH_5 . Нужно только помнить, что незначительная концентрация атомов водорода остается и при равновесии и что они периодически сталкиваются с молекулами метана. Поэтому время от времени появляется возможность очень кратковременного существования соединения CH_5 .

Сам факт существования некоторого количества атомов водорода объясняется, конечно, тем, что иногда происходит столкновения молекул, очень богатых энергией. При этом молекула водорода может получить такую большую энергию, которой не соответствует никакой устойчивый колебательный уровень. Тогда она распадается на два атома водорода. Прежде чем этим атомам представится случай соединиться в новую молекулу водорода, они могут испытать много столкновений (см. стр. 79). Таким же образом молекулы метана могут изредка распадаться на атом водорода и свободный радикал метил CH_3 или даже на метилен CH_2 и два атома водорода. При низких температурах концентрация этих соединений с малым числом атомов водорода чрезвычайно мала. Но при высоких температурах столкновения молекул происходят в среднем с большой энергией. Поэтому с повышением температуры существование больших молекул делается все

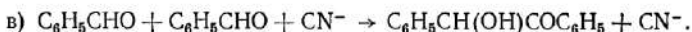
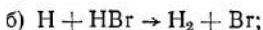
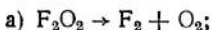
менее и менее вероятным. При сильных столкновениях молекулы получают такую большую вращательную, колебательную и электронную энергию, что распад молекул становится обычным явлением. При очень высоких температурах преобладают простые одноатомные и двухатомные образования.

Таким образом, конечное состояние равновесия зависит от энергии связей, которые могут образоваться, от температуры системы и от возможных способов распределения атомов и энергии. Когда мы рассматривали скорости реакций, то говорили о роли энергии, температуры и энтропии. Нет ничего удивительного, если те же факторы определяют и состояние равновесия.

Итак, динамическое равновесие определяется конкуренцией всех возможных состояний системы из ограниченного числа атомов. Беспорядочные столкновения ведут к образованию всех возможных молекул, но равновесные концентрации молекул каждого вида зависят от относительной вероятности их образования и дальнейшего превращения. Последняя в свою очередь зависит от частоты столкновений, температуры, энергетических и ориентационных требований.

Вопросы

1. Напишите уравнения скорости для каждой из следующих стадий:



2. Напишите выражения для констант равновесия следующих суммарных реакций. Сравните эти выражения с уравнениями скорости, которые вы написали для тех же систем, отвечая на вопрос 1.



3. Дана суммарная реакция



Считаете ли вы, что увеличение концентрации I_2 будет влиять на скорость реакции? На равновесные концентрации? Будет ли влиять, по вашему мнению, изменение концентрации иона водорода на скорость реакции? На равновесные концентрации?

4. В действительности уравнение скорости реакции, о которой говорилось в вопросе 3, таково:

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}^+].$$

Предложите возможный механизм процесса.

5. Ниже приведены некоторые значения ΔE^\ddagger (в ккал/моль) для прямой и обратной реакций. Вычислите ΔE — суммарное изменение энергии при реакции. Укажите, как будет влиять повышение температуры на скорость реакции и равновесные концентрации в каждой из систем.

Реакция	$\Delta E^\ddagger_{\text{прям}}$	$\Delta E^\ddagger_{\text{обр}}$
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$	40	44
$\text{H} + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Br}$	1,09	17,74
$\text{D} + \text{DBr} \rightleftharpoons \text{D}_2 + \text{Br}$	2,15	19,87

6.

ЭНЕРГИЯ И БЕСПОРЯДОК

Молекулярно-кинетическая теория, развитая Максвеллом и Больцманом, описывает поведение молекул в терминах, аналогичных тем, которыми мы могли бы воспользоваться при описании бега разъяренных диких животных. Согласно этой теории, молекулы носятся в пространстве беспорядочно; при этом они вращаются, колеблются и сталкиваются между собой. Сталкиваясь, молекулы могут нанести друг другу один или два «укуса». Эти «укусы» (удары) могут вызвать превращение молекул только в том случае, если они подходящим образом ориентированы и если связь достаточно слаба, чтобы разорваться при столкновении. Как и в животном мире, «выживают» и увеличиваются в числе те молекулы, которые имеют меньше всего шансов испытать столкновение, ведущее к реакции. Конечно, столкновения в большинстве случаев ведут к изменению энергии частиц. После столкновения молекулы движутся более (или менее) стремительно в зависимости от получения (или отдачи) энергии. Но для химической реакции необходимо, чтобы в результате столкновения возникли новые образования.

По истечении достаточного времени устанавливается динамическое равновесие, при котором концентрация частиц каждого вида определяется вероятностью столкновений, ведущих к реакции. При динамическом равновесии скорости прямой и обратной реакции каждой стадии становятся равными, и после этого в системе в целом не происходит изменений.

Тенденция к изменению состояния

Стремление к равновесию мы можем истолковать несколько иначе, если введем представление о «тенденции к изменению состояния». Из-за беспорядочного движения, кинетическая энергия которого зависит от температуры, каждый атом имеет незначительную вероятность (или проявляет небольшую тенденцию) перейти из того состояния, в котором он находится, в другое состояние. Если атом связан с другим атомом, то при сильном столкновении он может стать свободным. Если атом свободен, то при слабом столкновении он может соединиться с другим атомом. При следующем слабом столкновении молекула может еще увеличиться в размерах. Хаотический характер столкновений и большое различие в энергиях, с которыми они происходят, гарантируют существование время от времени всех возможных комбинаций атомов. Каждый атом часть времени проводит в свободном состоянии, а часть — связанным с другими атомами в различных комбинациях.

Сколько времени атом проводит в данной комбинации, зависит в основном от трех факторов: от силы связи, удерживающей атом в этой комбинации, от числа возможных комбинаций и от кинетической энергии (т. е. от температуры). Чем сильнее связь, тем дольше пробудет атом в данной комбинации. Поэтому наиболее вероятно, что молекулы, содержащие сильные связи, будут находиться в любой равновесной системе. Но, с другой стороны, чем выше кинетическая энергия молекул (т. е. чем выше температура), тем более вероятным становится разрыв даже сильных связей. Поэтому чрезвычайно вероятно, что при очень высоких температурах будет присутствовать большое число свободных атомов. В этих условиях будут существовать, как правило, только простые молекулы с сильными связями. Ведь при очень высоких температурах столкновения молекул так сильны и происходят так часто, что более сложные молекулы с более слабыми связями не могут существовать сколько-нибудь заметное время.

Однако при очень низких температурах могут образовываться не только сильные, но и многие слабые связи.

В частности, молекулы метана CH_4 при низких температурах могут не только существовать не распадаясь, но и объединяться вместе, давая жидкий метан. При таких температурах слабые связи между молекулами оказываются достаточно прочными, чтобы удерживать молекулы вместе. При особенно низких температурах даже атомы гелия объединяются вместе, давая жидкий гелий. А ведь силы, действующие между ними, самые слабые из известных межатомных сил. Итак, при низких температурах тенденция к изменению состояния мала. Это приводит к высоким концентрациям сложных образований из атомов.

Тенденция к изменению состояния сильно зависит от температуры, а именно она возрастает с повышением температуры. Ведь при этом быстро увеличивается средняя кинетическая энергия молекул. Тенденция к изменению состояния растет также с повышением концентрации. В частности, увеличение концентрации частиц данного вида в газе приводит к увеличению вероятности их столкновений с другими частицами, способными к реакции, а значит — к увеличению вероятности их превращения. И напротив, образование сильных связей уменьшает эту тенденцию вещества. Например, при малых давлениях и температурах алмаз медленно превращается в графит, поскольку сила связи в графите в среднем сильнее, чем в алмазе.

Вещества в смеси испытывают превращения до тех пор, пока относительные количества каждого вида атомов в каждом виде молекул не сделаются такими, что тенденция к изменению состояния атомов данного элемента не станет одинаковой по всей системе. Причем в состоянии равновесия эта тенденция наименьшая, поскольку вещества всегда будут стремиться переходить из области, где она более высока, в область, где она меньше. Теперь мы изложим некоторые соображения, которые позволят нам рассмотреть тенденцию к изменению состояния с количественной стороны.

Химические системы

Итак, мы ответили на вопрос: «Почему происходят химические реакции?» Мы сделали это на языке молеку-

лярно-кинетической теории, используя представления о беспорядочных столкновениях, о различии энергий связей и о разнообразии возможных состояний. Наше описание было почти полностью качественным. И мы, конечно, не обсуждали, как могут одновременно происходить образование и разложение древесины, как происходит ржавление железа и восстановление его окислов. Несомненно, что эти процессы происходят в противоположных направлениях, причем их конечные продукты совершенно различны. Однако если мы хотим объяснить такие процессы, то нам уже недостаточно общих слов о стремлении к равновесию. Поэтому, чтобы иметь возможность количественно рассмотреть такие процессы, мы будем пользоваться языком термодинамики.

Если мы сравним условия внутри и снаружи доменной печи, а также в гниющем и растущем дереве, то увидим, что концентрации веществ сравнимы между собой по величине. Температура внутри домны выше, чем снаружи, и это может быть существенным. Но в случае растущего и гниющего дерева нет заметной разницы и в температуре. Несомненно, что в этом случае и энергии связей одинаковы, поскольку в реакциях участвуют одни и те же молекулы. Но почему тогда тенденция к изменению состояния столь различна, что в одном случае древесина реагирует с кислородом, образуя углекислый газ и воду, а в другом — углекислый газ и вода взаимодействуют, давая древесину и кислород?

При подробном изучении обнаружилось бы, что между растущим и гниющим деревом есть по крайней мере одно различие, относящееся к энергии реакции. Калориметрические измерения показали бы, что гниющее дерево медленно выделяет энергию в окружающее пространство, в то время как растущее поглощает энергию солнечного света. Если мы проведем такое же наблюдение с железом, то заметим нечто сходное. Ржавеющее железо выделяет энергию в окружающее пространство, а доменная печь, превращая окислы железа в металлическое железо, поглощает энергию. Высокая температура внутри домны способствует, конечно, реакциям, идущим с поглощением энергии. На основании закона сохранения энергии мы считаем, что полная энергия Вселенной постоянна. Но

содержание энергии в таких частях Вселенной, о которых мы здесь говорим, может, естественно, меняться. Прежде чем сконцентрировать свое внимание на энергетических эффектах, давайте уточним понятие «химическая система». Как система может рассматриваться любая часть Вселенной, которая нас интересует. Удобно различать три типа систем:

Изолированные системы. Они полностью изолированы от всех внешних влияний. В частности, для них невозможен обмен ни энергией, ни веществом с любой другой системой. Вселенную можно рассматривать как изолированную систему.

Закрытые системы. Они не могут обмениваться с другими системами веществом, но могут получать и отдавать энергию. В качестве примера можно привести запаянную трубку, которая попеременно помещается в горячую и холодную среду. Масса содержимого трубки остается постоянной, хотя она будет отдавать и получать энергию.

Открытые системы. Они могут обмениваться с другими системами как веществом, так и энергией. Примером может служить лабораторный стакан с кипящей водой. Он получает энергию от пламени, теряет ее при испарении и теряет массу тоже путем испарения. Ржавящее железо, доменная печь, гниющее и растущее дерево — все они могут рассматриваться как открытые системы.

Эти системы обычно описывают, пользуясь переменными величинами. В качестве переменных стараются выбирать такие величины, которые легко измерять и с которыми легко обращаться. Наиболее обычные переменные, используемые для описания химических систем, — давление, объем, температура, масса и энергия.

Итак, открытая система — это такая система, в которой может изменяться и масса, и энергия. Закрытая система — такая, в которой масса постоянна, но может меняться энергия. Изолированная система — такая, в которой не может изменяться ни энергия, ни масса. В каждой из этих систем часто могут меняться давление, объем и температура.

Некоторые основы термодинамики

Большинство химиков имеет хотя бы интуитивное представление о пяти переменных — давлении, объеме, температуре, массе и энергии. Вряд ли найдется химик, который чувствовал бы неудобство при описании систем с помощью этих переменных. Но наряду с ними существует много других важных переменных и соотношений, которые могут быть выведены или сформулированы на основе этих величин.

С этими переменными связаны два важнейших вывода, сделанные еще на заре развития термодинамики. Первый из них — это идея о *тепловом равновесии*. А именно: если вещество 1 находится в тепловом равновесии с веществом 2, а вещество 2 — с веществом 3, то вещество 1 также находится в тепловом равновесии с веществом 3. Другими словами: если вещество 1 имеет ту же температуру, что и вещество 2, а вещество 2 — ту же, что и вещество 3, то вещество 1 имеет ту же температуру, что и вещество 3. Вторым выводом была идея о *сохранении энергии*. Можно утверждать, что полное содержание энергии любой изолированной системы — величина постоянная. Большинство химиков легко принимает и использует эти две идеи.

Третье важное обобщение было выдвинуто почти 150 лет назад. Очень досадно, что смысл этого обобщения недостаточно широко известен и что многие химики его не используют. Простая и достаточно точная формулировка этого принципа такова: *все процессы* в изолированных системах при постоянном объеме приводят к увеличению в них неупорядоченности. Один пример мы уже приводили. Мы говорили, что даже если бы некоторое количество газовых молекул в какой-то момент обладало одинаковой энергией, то очень быстро они перераспределили бы свою энергию. И это распределение следовало бы кривой Максвелла — Больцмана, изображенной на рис. 6. Система из упорядоченного состояния, в котором энергии отдельных молекул равны, перешла бы к неупорядоченному состоянию, в котором молекулы обладают разными энергиями.

Этот принцип подразумевался нами раньше, когда мы

объясняли химические реакции беспорядочными столкновениями молекул. Мы его подразумевали и тогда, когда говорили о стремлении к динамическому равновесию, при котором существуют все возможные конфигурации, а не только те, при которых связи наиболее прочные.

Энтропия

Фактор, связанный с беспорядком, может быть оценен количественно. Его называют *энтропией*. Мы уже встречались с ним, когда рассматривали влияние ориентации молекул на скорости реакций. Изменение энтропии в любой закрытой или изолированной системе можно просто определить как

$$\Delta S = R \lg \frac{(\text{Беспорядок в состоянии 2})}{(\text{Беспорядок в состоянии 1})}.$$

(Заметьте, что это определение полностью аналогично нашему определению ΔS^\ddagger .)^{*} В этой книге мы не можем дать полную теорию беспорядка, так же как не можем рассмотреть применение понятия энтропии к многочисленным химическим системам. Тем не менее мы проанализируем несколько примеров, чтобы показать значение этого понятия.

Рассмотрим сначала поведение газа в изолированной системе, изображенной на рис. 23. Поскольку система изолирована, она не может терять ни вещество, ни энергию. Эта система состоит из двух равных объемов, разделенных стеклянной перегородкой. В левой части находится определенное количество газа и металлический шар. В правой части абсолютный вакуум. Если стеклянную перегородку в такой системе разбить шаром, то газ распространится по всему объему. Этот процесс не может быть объяснен получением или потерей энергии (ведь система изолирована). Но он может быть объяснен изменением энтропии. В состоянии 1 каждая молекула газа находится, конечно, только в левой части сосуда. Но газ характеризуется некоторым беспорядком. Беспорядок,

^{*} Автор вместо натуральных логарифмов использует десятичные. Поэтому константа R , которой он пользуется, равна универсальной газовой постоянной, деленной на $\lg e$.— *Прим. перев.*

соответствующий состоянию 2, в два раза больше беспорядка, соответствующего состоянию 1, так как объем, предоставленный для движения молекул, в этом состоянии в два раза больше. Изменение энтропии, таким образом, равно $R \lg \frac{2}{1}$, т. е. $\Delta S = R \lg 2$. Система перешла из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние. Энтропия возросла.

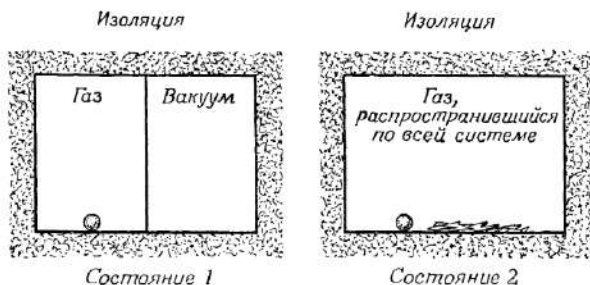


Рис. 23. Энтропия возрастает, если газ в изолированной системе самопроизвольно диффундирует в вакуум. Энергия, масса и общий объем системы остаются без изменения.

Или рассмотрим случай, изображенный на рис. 24. Стеклоанная ампула, содержащая немного жидкости, помещена в откачанный изолированный сосуд. Если разбить ампулу, то жидкость сразу же начнет испаряться. Испарение будет происходить до тех пор, пока молекулы пара

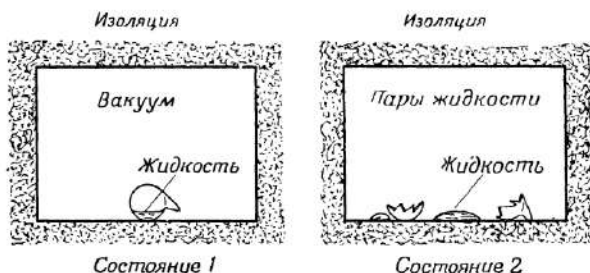


Рис. 24. При испарении жидкости в изолированной системе энтропия увеличивается. Энергия, масса и объем системы остаются прежними.

не создадут давление, равное равновесному давлению паров жидкости. Полная энергия системы и в этом случае остается постоянной, но жидкость охлаждается, поскольку часть ее кинетической энергии затрачивается на испарение. Таким образом, жидкость самопроизвольно теряет кинетическую энергию. Заметьте, однако, что и в этом случае энтропия системы возрастает. Молекулы в жидкости упакованы плотно. Поэтому жидкое состояние характеризуется значительно меньшей неупорядоченностью, чем газообразное. Неупорядоченность в газе связана со свободным движением газовых молекул и значительно превышает неупорядоченность жидкости. Но полный расчет изменения энтропии в этом случае — в отличие от предыдущего — не так прост, поскольку наши сведения о беспорядке, связанном с различными состояниями молекул в жидкости, недостаточны.

Однако грубый расчет ΔS мы провести можем. В этом случае, как и в предыдущем, сильно возрастает объем, предоставленный молекулам жидкости. Объем, занимаемый водяным паром при комнатной температуре, приблизительно в 50 000 раз превышает объем, занимаемый такой же массой воды. Учитывая это 50 000-кратное увеличение объема, мы можем считать, что $\Delta S = R \lg 50\,000 = 22 \text{ кал/моль} \cdot ^\circ\text{К}$. Из других измерений мы знаем, что фактически ΔS составляет в этом случае около $30 \text{ кал/моль} \cdot ^\circ\text{К}$. Это значение совсем ненамного превышает результат нашего расчета. Но молекула газа имеет такие степени свободы (особенно вращательные), каких молекула жидкости не имеет. Увеличение «беспорядка», связанное с усилением хаотичности движения в газовой фазе, должно, конечно, влиять на экспериментальные величины.

В качестве третьего примера рассмотрим рис. 25. Здесь мы опять имеем изолированную систему. Когда твердое вещество упадет в жидкость, часть его самопроизвольно растворится в жидкости. И в этом случае энтропия системы возрастет. Причину этого легко понять: ведь расположение частиц в кристаллической решетке гораздо более упорядоченное, чем их расположение в растворе.

На основе этих примеров (и многих других) можно найти общий критерий, выполнение которого необходимо

для протекания процессов в любой изолированной системе. Этот критерий таков: энтропия системы должна возрастать. Можно сказать, что изолированная система после любого изменения становится менее упорядоченной,

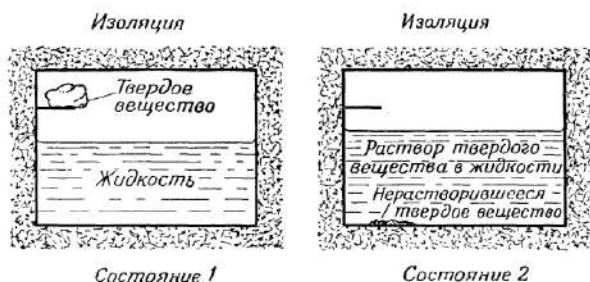


Рис. 25. При растворении твердого вещества в жидкости энтропия изолированной системы возрастает. Энергия, масса и объем системы остаются прежними.

чем была до изменения. Мы можем даже сказать, что изменения происходят потому, что существует общая тенденция к увеличению беспорядка. Однако необходимо помнить, что этот обязательный рост энтропии характерен только для изолированных систем при постоянном объеме.

Должно быть ясно, что сказанное выше дает нам возможность предсказывать направление процессов. Для этого надо сначала выяснить, какое состояние более упорядоченное, а какое менее упорядоченное. В изолированной системе при постоянном объеме могут происходить только те изменения, которые приводят систему к более неупорядоченному состоянию.

Мы видим, что стремление к росту энтропии (или беспорядка) хорошо согласуется с нашим представлением о тенденции к изменению состояния. Из-за своего беспорядочного движения все атомы стремятся изменить свое состояние, освободиться от него. Они стремятся смешаться, рассеяться, продиффундировать. Одной из важных характеристик этой тенденции к перемене состояния является энтропия — количественная мера беспорядка.

Вселенную обычно рассматривают как изолированную систему постоянного объема. Отсюда вытекает простой критерий для общих изменений, которые мы в ней наблюдаем: они увеличивают неупорядоченность Вселенной в целом *. Нужно помнить, однако, что малые части Вселенной можно рассматривать как закрытые или открытые системы. Изменение энтропии в закрытых и открытых системах может быть положительным, отрицательным или равным нулю. В изолированной же системе оно всегда положительно. Изолированная система всегда, при всяком изменении, переходит от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному.

Количественные критерии изменений

Несколько количественных критериев изменений приведено в табл. 13. В первом столбце указан тип системы, во втором — условия, которые поддерживаются постоянными во время изменения. В третьем столбце даются количественные критерии.

Химику приходится иметь дело как с названными выше типами систем, так и с некоторыми другими, не указанными в таблице. Для лабораторных опытов обычны условия, когда и давление и температура постоянны. Как видно из таблицы, количественный критерий процесса состоит в этих случаях в том, что термодинамический потенциал такой системы всегда стремится к минимуму. Изменение термодинамического потенциала ΔG при постоянных температуре и давлении определяется уравнением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. В этом уравнении ΔH — изменение энтальпии (теплосодержания); оно равно количеству тепла, которое должна получить закрытая система, если процесс проводится в калориметре при постоянных давлении и температуре. T — температура в градусах Кель-

* Представление об общем непрерывном возрастании энтропии во Вселенной было подвергнуто критике еще Энгельсом (см. «Диалектика природы», М., 1955, стр. 16—19). Неправильно распространять на всю Вселенную выводы, справедливые в условиях лаборатории. В дальнейшем оказалось, что уже учет сил тяготения, которые играют большую роль в явлениях космических масштабов, приводит к совершенно новой картине. — *Прим. перев.*

Таблица 13

Количественные критерии изменений в некоторых типах систем^a

Система	Постоянные условия	Критерии направления изменения
Изолированная	Энергия и объем	Беспорядок (энтропия) стремится к максимальному значению; ΔS положительно
Закрытая	Давление и температура	Термодинамический потенциал стремится к минимальному значению; ΔG отрицательно
Открытая	Не существует общего простого критерия. В общем случае система не достигает равновесия. Процесс происходит до тех пор, пока система продолжает получать или отдавать массу или энергию (или массу и энергию)	

^a Возможны многие другие типы систем.

вина, ΔS — изменение энтропии, или беспорядка, согласно данному ранее определению. Изменение термодинамического потенциала ΔG равно разнице между изменением энтальпии и энтропийным членом $T\Delta S$. Все члены этого уравнения можно количественно измерить в лаборатории. Можно показать, что изменение термодинамического потенциала равно максимально возможной работе за вычетом работы по изменению объема.

Итак, мы обсудили некоторые положения термодинамики. Для того чтобы они были более ясными, давайте рассмотрим конкретные примеры.

Изменения в изолированной системе при постоянном объеме

Согласно табл. 13, все процессы в изолированной системе при постоянном объеме протекают в том направлении, которое приводит к росту неупорядоченности. Но в

изолированной системе масса и энергия постоянны. Значит, рост неупорядоченности вызывается перераспределением энергии или массы. Энергия может передаваться от одного участка системы к другому, масса может перемещаться от одного участка к другому, но все это может происходить только внутри системы.

В изолированной системе тепло может самопроизвольно передаваться только от более горячих участков к более холодным. Обратный процесс невозможен. Энергии более горячих и более холодных участков смешиваются и не могут самопроизвольно разделиться. Новое состояние имеет меньшую упорядоченность (например, в смысле разделения «горячих» и «холодных» молекул), чем то, которое было вначале.

Упорядоченность связана также и с комбинациями атомов. Она, например, выше в чистых веществах, чем в растворах. Кристаллы более упорядочены, чем жидкости, а жидкости более упорядочены, чем газы. Полимерные молекулы более упорядочены, чем более простые молекулы, из которых они могут образоваться. Больше того, все самопроизвольные процессы в природе стремятся превратить упорядоченные структуры в менее упорядоченные. Строения стремятся разрушиться, твердые тела — или раствориться в жидкости, или испариться, или разрушиться каким-нибудь другим способом, например путем гниения.

Большинство реальных процессов является результатом двух одновременно происходящих явлений: передачи энергии и изменений в упорядоченности химических частиц. Гниение, например, обычно происходит с выделением тепла и ведет к образованию простых молекул. Оба процесса — передача энергии другой части системы и образование более простых молекул — самопроизвольные. Гниение будет происходить до тех пор, пока гниющее дерево будет терять энергию и пока будут удаляться продукты гниения.

С другой стороны, дерево может поглощать энергию солнечных лучей самопроизвольно и с большим увеличением упорядоченности. Но и в этом случае процесс связан с общим уменьшением порядка, поскольку источник света теряет его больше, чем получает листва. Часть погло-

щенной энергии может быть использована для создания молекулярной упорядоченности в листьях, в частности для образования сложных растительных веществ и кислорода при реакции между углекислым газом и водой. Поглощение света и связанные с ним превращения молекул соответствуют увеличению порядка, а испускание света солнцем — уменьшению порядка. Пока второй процесс (уменьшение порядка) преобладает, общим результатом является уменьшение порядка, и в этом случае процесс протекает самопроизвольно. Суммарная реакция происходит именно в том направлении, которое вызывает общее увеличение беспорядка.

Мы видим, что в изолированных системах будут происходить реакции, связанные с такими превращениями молекул и такими энергетическими изменениями, которые в общем приводят к уменьшению упорядоченности. Мы можем сделать следующий вывод:

1) Возможна любая реакция, которая идет с выделением энергии и приводит к образованию более простых молекул, поскольку оба эти процесса увеличивают неупорядоченность во Вселенной.

2) Маловероятна любая реакция, которая идет с поглощением энергии и приводит к образованию более упорядоченных молекул, поскольку оба эти процесса увеличивают упорядоченность во Вселенной.

Возможны и другие комбинации.

3) Экзотермические реакции, т. е. реакции, идущие с выделением энергии, в результате которых образуются более упорядоченные молекулы.

4) Эндотермические реакции, т. е. реакции, идущие с поглощением энергии, в результате которых образуются более простые молекулы.

Эти реакции возможны в том случае, если результатом перераспределения энергии и частиц будет общее уменьшение упорядоченности.

Мы вынуждены говорить о вероятности реакций, поскольку столкновения молекул носят беспорядочный характер, а энергии молекул подчиняются распределению Максвелла — Больцмана. По этой причине возможны все реакции. Вероятной же реакцией мы называем такую, которая происходит в заметной степени. Скорость такой

реакции может быть очень мала, но если реакция достигает равновесного состояния, значительная часть исходных веществ превращается в продукты реакции. Приведем примеры реакций всех четырех указанных выше типов.

1. Экзотермические реакции (т. е. реакции, идущие с выделением энергии), в результате которых образуются более простые молекулы. Такие реакции происходят всегда. Примеры: горение большинства видов топлива, состоящего из сложных молекул (древесина, уголь, нефть).

2. Эндотермические реакции (т. е. реакции, идущие с поглощением энергии), которые приводят к образованию более упорядоченных молекул. Эти реакции могут происходить лишь в том случае, если имеется источник энергии, в котором уменьшение порядка больше, чем увеличение порядка в части системы, поглощающей энергию. Пример: фотосинтез.

3. Экзотермические реакции, в результате которых получаются более упорядоченные образования. Они могут происходить только в том случае, если передача энергии другим частям системы вызывает рост беспорядка, достаточный, чтобы перекрыть рост упорядоченности в рассматриваемой части системы. Примеры: большинство реакций осаждения, конденсация газов и затвердевание жидкостей.

4. Эндотермические реакции, увеличивающие беспорядок в той же самой части системы. Они происходят только в том случае, если рост молекулярного беспорядка в этой части системы достаточно велик, чтобы превысить влияние энергетических изменений. Примеры: испарение жидких и твердых тел, большинство реакций, в результате которых образуются растворы, большинство реакций термического разложения.

Итак, из сказанного выше следует, что экзотермические реакции возможны, если только они не ведут к слишком большому молекулярному упорядочению. С другой стороны, эндотермические реакции маловероятны, если только они не ведут к сильному уменьшению упорядоченности молекул. Поэтому экзотермические реакции мы наблюдаем чаще.

После всего сказанного ясно, что одних энергетических данных недостаточно, чтобы решить вопрос о вероятности конкретной реакции *. Нужно также учитывать упорядоченность расположения атомов и молекул. Все процессы в изолированных системах всегда необратимы. Если бы они изменили свое направление на обратное, это значило бы, что энтропия системы уменьшается. А в изолированных системах это никогда не наблюдается.

Процессы в закрытых системах при постоянных давлении и температуре

Как уже упоминалось, многие системы в лабораторной практике закрытые. Их масса постоянна, а энергия меняется. Мы обычно интересуемся не передачей энергии внутри системы, а только передачей ее от системы окружающим телам и наоборот. Поэтому процессы в закрытых системах легче наблюдать, чем процессы в изолированных системах. Если давление постоянно, то изменение энергии закрытой системы равно, как известно, ΔH . Эта величина положительна, если энергия системы возрастает.

Основным соотношением для закрытых систем при постоянных T и P является (как было указано на стр. 121) выражение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; при этом процессы с отрицательной величиной ΔG вероятны, а с положительной — маловероятны (см. табл. 13).

Рассмотрим величину ΔH и ее влияние на знак ΔG . Мы видим, что реакции, идущие с выделением энергии (ΔH отрицательно), вероятны, а реакции, идущие с поглощением энергии (ΔH положительно), маловероятны. Больше того, при T , близких к 0°K (т. е. когда $T\Delta S$ близко к нулю), на знак и величину ΔG влияет только ΔH . Следовательно, при очень низких температурах вероятность реакции определяется исключительно знаком и величиной ΔH .

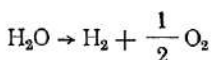
Знак энтропийного члена $T\Delta S$ зависит от знака ΔS , поскольку величина T всегда положительна. Если ΔS по-

* Необходимо помнить, что сейчас, говоря о равновесии, мы употребляем термин «вероятность реакции» в другом смысле, чем тогда, когда говорили о скоростях реакций (см. стр. 15).

ложительно, то с ростом температуры член $-T\Delta S$ становится все более и более отрицательным. Поэтому с ростом температуры реакция делается все более и более вероятной, если считать, что ΔH не меняется с температурой. В действительности ΔH , как правило, меняется с температурой, но это изменение обычно весьма незначительно. Аналогично если ΔS отрицательно, то вероятность реакции уменьшается с ростом температуры, поскольку величина $-T\Delta S$ делается все более положительной. При очень высоких температурах вероятность реакции определяется знаком члена $T\Delta S$, поскольку по сравнению с ним величиной ΔH можно в этих условиях пренебречь.

При температурах, близких к комнатной, величина $T\Delta S$ для большинства реакций оказывается значительно меньше ΔH . Поэтому экзотермические реакции в закрытых системах бывают, как правило, вероятными в обычных лабораторных условиях (поскольку ΔG обычно отрицательно). Эндотермические реакции в тех же условиях маловероятны (ΔG обычно положительно).

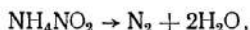
При высоких температурах знак ΔG зависит в основном от знака ΔS , поскольку величина $T\Delta S$ становится значительной. ΔS обычно положительно, если большие частицы распадаются на более мелкие. Например, ΔS реакции



положительно. При высоких температурах эта реакция проходит в большей степени, чем при низких.

Отметим, что наши рассуждения можно распространить и на очень высокие температуры. В этих условиях прекращается существование сложных молекул, и реакции соединения атомов перестают играть роль. Так, при температурах выше $100\,000^\circ\text{K}$ нельзя обнаружить почти никаких образований из атомов. При таких температурах энергия столкновений столь велика, что даже атомы распадаются на электроны и ионы. При еще более высоких температурах этот процесс сказывается еще сильнее. Выше $1\,000\,000^\circ\text{K}$ газ состоит в основном из ядер и электронов. При еще более высоких температурах ядра распадаются на протоны и нейтроны.

Численное значение ΔG можно рассчитать, зная ΔH , ΔS и их зависимость от температуры. Знак ΔH можно предсказать, зная энергии связей. Если энергии связей в молекулах продуктов реакции больше, чем в молекулах исходных веществ, то ΔH будет отрицательным. Например, известно, что N_2 и H_2O , образующиеся в результате реакции.



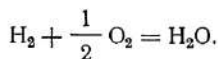
характеризуются сильными связями. Таким образом, мы можем предполагать, что ΔH — отрицательная величина. Значит, эта реакция может происходить при низких температурах, хотя она может оказаться и очень медленной, если энергия активации высока.

Знак ΔS часто можно определить, подсчитав число молей исходных и конечных веществ. При возрастании беспорядка ΔS бывает положительным. Поэтому мы можем предположить, что реакции, при которых образуется больше молекул (особенно газовых), имеют, по-видимому, положительное ΔS . Следовательно, мы можем предположить, что ΔS реакции



будет положительным, поскольку из одного моля твердого вещества образуется три моля газа. Значит, $T\Delta S$ этой реакции положительно, и с ростом температуры реакция становится все более и более вероятной. Ведь $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, а отрицательное значение ΔG говорит о том, что реакция вероятна.

Рассмотрим реакцию



ΔH этой реакции отрицательно (связи в молекуле воды сильнее). Но поскольку эта реакция идет с уменьшением числа молей, то и ΔS ее, по-видимому, тоже отрицательно. Значит, эта реакция при низких температурах вероятна, но при повышении температура становится все менее и менее вероятной. Необходимо, однако, помнить, что скорость реакции при низких температурах может оказаться незначительной.

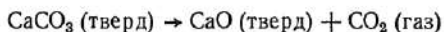
Можно предположить, что ΔH реакции



отрицательно, поскольку связи в CO_2 и N_2 сильные. ΔS должно быть приблизительно равно нулю: ведь эта реакция не меняет сложности молекул. Следовательно, при всех температурах она должна иметь отрицательную величину ΔG и наверняка осуществляться. Необходимо, конечно, помнить, что эта реакция может иметь заметную скорость, только если энергия активации мала по сравнению со средней кинетической энергией молекул.

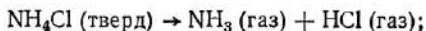
Знак ΔG указывает направление, в котором пойдет реакция, приближаясь к равновесию. Величина ΔG указывает, насколько данная реакция далека от равновесия. Поэтому ΔG реакции равно нулю, если она пришла к равновесию. Если же ΔG — большая отрицательная величина, то исходные вещества должны еще прореагировать в значительной степени, прежде чем реакция достигнет равновесия. Однако скорость реакции не связана ни со знаком, ни с величиной ΔG , и ее нельзя предсказать, зная ΔG .

Можно предположить, что величина ΔH реакции



будет величиной положительной, поскольку энергии связей в CaCO_3 велики. Кроме того, в этой реакции из 1 моля твердого вещества образуется 1 моль газа и 1 моль твердого вещества. Поэтому можно думать, что ΔS положительно. Таким образом, равновесие при низких температурах будет смещено в сторону CaCO_3 (тверд), а при высоких — в сторону газообразного CO_2 и твердого CaO .

Аналогично можно рассуждать в случае реакций



Читатель должен обратить внимание на связь между ΔG и тенденцией к изменению состояния. Эту тенденцию можно описать, пользуясь терминами, относящими-

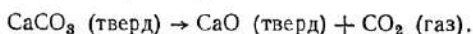
ся к беспорядочному движению (оно характеризуется температурой T и изменением энтропии ΔS), и терминами, относящимися к силе связи (она характеризуется изменением энтальпии ΔH). Можно сказать, что атомы стремятся изменить свое состояние, если они связаны слабо (ΔH отрицательно) или если они образуют высокоупорядоченную структуру и сконцентрированы (ΔS положительно). Тенденция атомов изменить свое состояние на менее упорядоченное всегда возрастает с ростом температуры. Все сказанное совпадает с количественной формулировкой $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Процессы в открытых системах

Отличие открытых систем от изолированных и закрытых состоит в том, что вещество может поступать в систему или покидать ее. В закрытой системе никакая реакция не может проходить до конца. Ведь беспорядочные столкновения молекул конечных продуктов будут время от времени приводить к регенерации исходных веществ. В небольших изолированных системах реакции проходят еще в меньшей степени, так как в них к тому же постоянна и энергия. Выделяющаяся при экзотермической реакции энергия не может покинуть систему, и реакция останавливается.

В противоположность этому в открытых системах в принципе возможны реакции, идущие до конца. В таких системах (как и в закрытых) энергия реакции может передаваться окружающим телам. Это снижает вероятность сильных столкновений продуктов реакции, а тем самым и вероятность обратной реакции. Но в открытых системах, кроме того, конечные продукты реакции могут рассеиваться или отделяться от реагирующей смеси. Эта часть продуктов реакции уже не может участвовать в столкновениях и снова давать исходные вещества.

Обратимся еще раз к реакции



В закрытой системе эта реакция достигает равновесия. При равновесии CaCO_3 распадается с той же скоростью, с которой он образуется при столкновениях CO_2 с

CaO. Однако если углекислый газ удаляется из печи (например, потоком воздуха), то он уже не может реагировать с CaO, и CaCO₃ разложится полностью.

Именно по этой причине многие химические реакции проводят в открытых системах, особенно если при равновесии интересующая нас реакция проходит в малой степени. Так, уголь сжигают в открытых топках, цемент получают в открытых печах, морскую воду для получения солей испаряют в открытых бассейнах, домы работают при непрерывной продувке воздухом, нефть превращают в бензин в непрерывном проточном процессе, синтез аммиака проводят при непрерывном удалении самого аммиака из циркулирующей смеси.

Как уже было сказано, реакции в открытых системах могут быть необратимыми, т. е. «идти до конца». Но часто это объясняется исключительно тем, что часть конечных продуктов удаляется и уже не может участвовать в реакции. В изолированных же системах химические реакции необратимы, поскольку энергия не может самопроизвольно передаваться от холодного участка горячему и поскольку атомы, раз смешавшись, уже не могут самопроизвольно разделиться. Такая необратимость не связана с невозможностью реагировать. Реакции происходят непрерывно, и система приходит к динамическому равновесию. Реакции в изолированных системах не «идут до конца».

В закрытых системах химические реакции можно направить в обратную сторону просто путем изменения направления потока энергии. В этом смысле реакции в закрытых системах могут быть обратимы при всех условиях, кроме абсолютного нуля. Даже в открытых системах реакцию можно направить в обратную сторону. Например, распад CaCO₃ на CaO и CO₂ происходит полностью, только если CO₂ при нагревании уходит в окружающее пространство. В принципе эту реакцию можно было бы направить в обратную сторону, если бы система подвергалась охлаждению, а давление CO₂ поддерживалось бы выше равновесного значения.

Полной обратимости некоторых реакций в закрытых и открытых системах добиться не удастся. Этот факт объясняется не принципиальными особенностями «обрати-

мости» и «необратимости», а малой скоростью процессов или трудностью отделения какого-либо вещества от смеси.

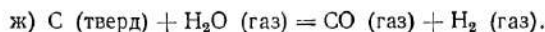
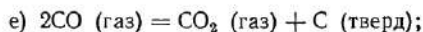
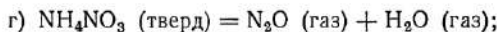
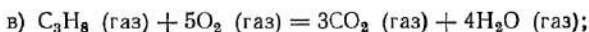
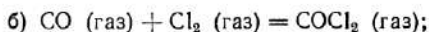
Доменная печь, превращающая окись железа в металлическое железо, и ее внешняя обшивка, на которой железо превращается в окись железа,— это, как мы теперь видим, примеры открытых систем. В домну загружают кокс, и из домны удаляются окислы углерода. Поэтому окись железа практически полностью превращается в железо. С наружной стороны домны железо реагирует с кислородом, образуя окись железа. Давление кислорода в атмосфере намного превышает то, которое соответствует равновесию между железом и его окисью. В конце концов весь металл окислится. Лишь изредка отдельные богатые энергией участки кристаллов окиси железа будут выделять кислород и превращаться в железо.

Растущее и гниющее дерево тоже лучше всего рассматривать как примеры открытых систем. Растущее дерево поглощает (кроме всего прочего) углекислый газ, воду и энергию. Оно создает растительную ткань и выделяет кислород. Гниющее дерево реагирует с кислородом. При этом (кроме всего прочего) освобождается энергия, выделяются углекислый газ и вода. Основное различие состоит в том, что растущее дерево поглощает энергию, а гниющее ее выделяет. Но различие в процессах частично объясняется и тем, каким именно образом каждая из этих систем поглощает или выделяет такие вещества, как углекислый газ, вода и кислород. Гниение, в частности, происходит до тех пор, пока древесины совсем не остается (т. е. до конца), поскольку продукты реакции удаляются, так что их концентрация никогда не достигает равновесного значения, а энергия рассеивается.

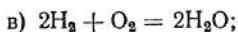
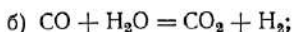
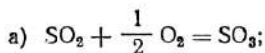
Вопросы

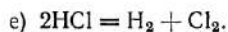
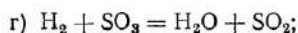
1. Какой, по вашему мнению, знак будут иметь ΔH и ΔS в каждой из следующих реакций? Какие вещества будут преобладать в равновесной смеси при низких температурах, а какие при высоких? Почему происходит каждая из этих реакций, и почему они протекают при любой

температуре? Систему считать закрытой, T и P — постоянными.



2. Для каждого вещества можно экспериментально определить величину энтальпии образования одного моля и величину энтропии одного моля. Изменение энтальпии ΔH при реакции равно разности между суммой энтальпий образования конечных продуктов и суммой энтальпий образования исходных веществ. Аналогично вычисляется и ΔS реакции. Из этих данных можно вычислить ΔG . Знак ΔG позволяет судить о том, какая реакция вероятна, а его величина указывает, на какую глубину должна пройти реакция, чтобы система достигла равновесия. В приведенной ниже таблице даны значения энтальпии образования и энтропии ряда веществ. Используя эти данные, скажите, какая из указанных ниже реакций будет происходить при постоянных T и P , если в каждом случае смешать равные количества молей каждого компонента. Укажите, какие из этих реакций, приближаясь к равновесию, будут протекать в прямом направлении, а какие в обратном. Выясните, какая из этих реакций будет ближе всего к равновесию в момент смешения равных количеств молей, а какая дальше всего. Какие реакции будут происходить в прямом, а какие — в обратном направлении, если смешать реактивы при более высокой температуре?





В приведенной таблице значения энтальпии образования газов при 298°К дают в *кал/моль*, а значения энтропии при 298°К — в *кал/моль · °К*. Энтальпии образования всех элементов при 298°К приняты равными нулю. Величины энтропии всех чистых веществ рассчитаны на основе допущения, что при 0°К энтропия всех веществ равна нулю. Все вещества газообразные. Система закрытая; T и P постоянны.

Таблица 14

Вещество	$\Delta H_{\text{образования}}$, 298°К	$S_{298^\circ\text{К}}$
H_2	0	31,211
O_2	0	49,01
Cl_2	0	53,29
SO_2	-70 960	59,40
SO_3	-94 450	61,2
H_2O	-57 797,9	45,106
CO	-26 415,7	47,20
CO_2	-94 051,8	51,08
C_2H_4	12 600	52,45
C_2H_6	-20 200	54,85
HCl	-22 063	44,64

ОТВЕТЫ
НА ВОПРОСЫ

Ответы на вопросы

К главе 1

1. Обратите внимание на изменение энергии в каждом процессе. Если оно мало, то можно предположить, что процесс связан с разрывом или образованием только слабых связей. (Однако возможен случай, когда изменение энергии мало из-за того, что разрываются и образуются связи одинаковой силы.) Важнее выяснить, образуются ли вещества со свойствами, резко отличными от свойств исходных веществ. Наконец, необходимо выяснить, не заключается ли процесс в превращении отдельных атомов без изменения связей между ними.

Ответ. а) Уголь и кислород исчезают; образуется углекислый газ, выделяется большое количество энергии. Первоначально атомы углерода были связаны с атомами углерода, атомы кислорода — с атомами кислорода. В конечном продукте атомы углерода и кислорода связаны между собой. Разрываются сильные связи, но образуются еще более сильные связи. б) Графит очень легко истирается, переходя на бумагу. Первоначально атомы углерода в графите были связаны только между собой. Но при проведении черты графит прилипает к бумаге. Значит, атомы углерода связываются с атомами, входящими в состав бумаги. Эта последняя связь очень слабая, что видно из легкости, с которой можно стереть написанное карандашом. в) Сахар легко измельчить или разломать. Значит, силы связи между молекулами в твердом сахаре сравнительно слабые. При растворении сахара в воде происходит незначительное изменение энергии. Следовательно, связь между молекулами сахара и воды тоже должна быть слабой. Обратите внимание

на то, что существование слабых связей, разрушающихся и образующихся при растворении сахара, не означает, что в сахаре нет других, более сильных связей. В действительности сахар состоит из молекул (т. е. групп атомов), которые присутствуют как в твердом сахаре, так и в растворе. В молекулах сахара атомы удерживаются очень сильными связями, на которые фактически не влияет процесс растворения. г) При ржавлении железа, кислород и некоторое количество воды образуют новое вещество — ржавчину. Можно предположить, что при этом рвутся связи между атомами железа, между атомами кислорода и между молекулами воды. При образовании ржавчины между этими тремя веществами возникают новые связи. Поскольку процесс ржавления очень медленный, то соответствующее изменение энергии трудно измерить. Но мы знаем, что обратный процесс, происходящий в доменных печах, требует большой затраты энергии. Значит, при ржавлении должны разрываться или образовываться сильные связи; а может быть, сильные связи и образуются, и разрываются. д) Для растяжения резиновой полоски не требуется большой затраты энергии. Кроме того, полоска легко возвращается к исходной форме, причем эта форма, по-видимому, остается прежней. Но когда мы растягиваем полоску, форма ее меняется. Можно предположить, что при растягивании рвутся или, по крайней мере, заметно деформируются те слабые связи, благодаря которым полоска имеет определенную форму в ненапряженном состоянии. Но в резиновой полоске имеются и более сильные связи, на которые не влияет обычное растягивание. Их существование видно из того, что сильно растянутая резиновая полоска оказывает большое сопротивление дальнейшему растяжению. Если полоску растянуть сверх этого «предела эластичности», то сильные связи рвутся и полоска не возвращается к прежней форме, если снять усилие, приложенное к полоске. е) При испускании гамма-лучей железо внешне остается неизменным. Все его свойства остаются прежними за исключением уменьшения общего содержания энергии. Мы считаем этот процесс связанным с ядерными изменениями, которые не затрагивают межатомных сил.

2. С этой точки зрения можно рассмотреть почти любой процесс.

Ответ. Вот несколько примеров: а) При торможении автомобиля между тормозной колодкой и тормозным барабаном образуются новые связи. Они образуются на мгновение, затем разрушаются. При этом энергия движения автомобиля переходит в тепло (нагреваются тормозные колодки). При резкой остановке части тормозов связываются очень прочно. В этом случае образуются и рвутся связи между шинами и поверхностью дороги; слышится характерный звук. Таким образом, явления трения включают в себя образование и разрушение связей. б) Смазывание велосипеда вызывает образование новых и сравнительно прочных связей между поверхностью металла и смазочным маслом. Масло отделяет одну металлическую поверхность от другой, что уменьшает возможность образования связей между ними. Поскольку связи между слоями смазки слабы, трение уменьшается. в) Поджаривание хлеба не только делает его хрустящим, но и вызывает превращение крахмала в сахаристые продукты, более сладкие, чем крахмал. г) Питание состоит из проглатывания сложных веществ (пищи) и из дальнейшей их переработки во все более и более простые продукты. В конце концов главными продуктами процесса оказываются углекислота и вода. Во время этого процесса выделяется большое количество энергии, за счет которой поддерживается температура человеческого тела, происходят различные физиологические процессы и за счет которой человек движется. д) При кипячении жидкостей разрываются связи, которые удерживают молекулы вместе. Освободившиеся молекулы начинают двигаться в газе более или менее независимо друг от друга. Плавление также связано с разрывом связей, удерживающих молекулы твердого вещества вместе. То же относится и к растворению. е) Процесс мышления, а также работа органов чувств человека сопровождаются очень сложными химическими превращениями. При этом разрывы и образование связей вызывают появление электрического тока. Этот ток распространяется по телу опять-таки посредством изменения химических связей. Когда на него реагирует какой-либо орган, то это проис-

ходит тоже путем разрыва и образования связей между атомами.

3. Обратите внимание на условия, в которых происходит деление и слияние ядер атомов. Сравните их с условиями в химической лаборатории.

Ответ. Деление и слияние ядер атомов происходит в каждой химической лаборатории, но чрезвычайно редко. Эти процессы становятся обычными только при очень высоких температурах и давлениях. Эти условия осуществляются в звездах, а также при ядерных взрывах или в очень специфических условиях на заводах ядерного горючего. В обычной химической лаборатории деление и слияние ядер настолько редкое явление, что обычными лабораторными измерениями его нельзя обнаружить.

4. Рассмотрите сравнительно простой процесс, например падение тела на землю, зажигание огня, включение карманного фонарика и т. д. Физиологические явления, такие, как чтение, движение, работа каких-либо органов чувств, окажутся слишком сложными, если попытаться действительно проанализировать их механизм.

Ответ. Вот возможный механизм включения карманного фонарика: а) карманный фонарик берется в руки; б) включается; в) в батарейке начинаются химические реакции; г) в замкнутой цепи начинается движение электронов; д) волосок лампочки накаляется; е) волосок испускает свет. Обратите внимание на то, что мы не даем полного механизма процесса. Ведь несомненно, что химические реакции в батарейке имеют свой механизм. Больше того: каждую из других «простых» стадий, которые мы назвали, можно представить как комбинацию еще более простых стадий. Мы можем, например, подробно рассмотреть движение электронов в цепи или процесс накаливания волоска лампочки или механизм испускания света волоском. Так же обстоит дело и с большинством механизмов химических реакций. Мы рассматриваем движение молекул, но оставляем без внимания изменения в поведении электронов.

5. *Ответ.* Полностью происходят следующие процессы: сгорание твердых тел, взаимное смещение газов (если их не перемешивают), взаимное растворение многих жидкостей (спирта, глицерина, воды) в отсутствие

перемешивания, коррозия металлов. Во всех этих случаях контакт между реагирующими веществами достигается медленно. Быстро достигается равновесие в следующих случаях: взрывы газовых смесей (если равновесие заметно зависит от концентрации газов), испарение жидкостей в закрытых сосудах, растворение твердых веществ в жидкостях при встряхивании. Все эти случаи обычно характеризуются хорошим перемешиванием исходных веществ, высокими температурами или малыми изменениями энергии.

Не нужно путать «стационарное состояние» с равновесием. Скорость промежуточных стадий при стационарном состоянии постоянна, но при этом всегда имеется «сквозное» движение вещества. Рассмотрим, например, объем воды в океанах и реках. Эти объемы близки к стационарному состоянию. Но заметьте, что имеется направленный поток воды. В данном случае он поддерживается испарением воды из океанов и выпадением дождей на суше. То же относится и ко многим биологическим видам, про которые говорят, что они находятся в «равновесии» с окружающей средой. При этом подразумевается, что общая численность вида постоянна. Но в действительности правильнее бы было говорить не о равновесии, а о стационарном состоянии. Ведь постоянство численности вида поддерживается рождением и гибелью животных, а не такими двумя процессами, которые, хотя и направлены в противоположные стороны, но в остальном идентичны.

К главе 2

1. Подумайте, какое вещество горит и откуда оно берется.

Ответ. В пламени свечи происходит реакция между горячим паром парафина и кислородом воздуха. Парафин должен испариться и нагреться, прежде чем его молекулы смогут столкнуться с молекулами кислорода и прореагировать. Когда мы нагреваем фитиль спичкой, то часть находящегося на нем парафина испаряется и нагревается. Это малое количество парафина быстро потребляется при горении. Для того чтобы в пламя по-

ступили новые порции горючего вещества, нужно, чтобы некоторое количество твердого парафина расплавилось и поднялось по фитилю. Для этого нужно, чтобы нижняя часть пламени приблизилась к твердому парафину настолько, чтобы расплавить его своим излучением. Это как раз и происходит в тот момент, когда пламя уменьшается. Если фитиль очень короток, то не удастся заметить, что пламя в первый момент имеет больший размер, так как на фитиле слишком мало парафина.

2. Подумайте, какое влияние оказывает фольга на взаимодействие пламени и самой свечи?

Ответ. Алюминиевая фольга обладает большой теплопроводностью и хорошей отражательной способностью. Обычно пламя свечи горит на таком расстоянии от твердого парафина, что тепловое излучение его нижней части плавит парафин как раз с той скоростью, с которой он сгорает в стационарных условиях. Фольга уменьшает количество теплового излучения, достигающего поверхности парафина, поэтому меньше парафина плавится и попадает на фитиль. Пламя уменьшается в размере и спускается вниз по фитилю. Когда нижняя часть пламени оказывается вблизи фольги, последняя начинает нагреваться путем теплопроводности. Тогда с другой стороны фольги усиливается плавление парафина. Расплавившись, он поднимается по фитилю, и пламя снова делается большим. Этот цикл повторяется много раз. В конце концов свеча обычно тухнет, поскольку фитиль становится слишком коротким, для того чтобы на нем периодически могло образовываться большое пламя. А без этого свеча не может пройти через следующий цикл из-за недостаточного количества расплавленного парафина.

3. Не старайтесь слишком детализировать механизм. Сгруппируйте быстрые реакции в одну «стадию», а свое внимание обратите на простую стадию, которую вы считаете медленной.

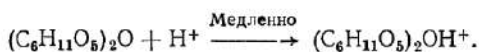
Ответ. а) Найдите кусок дерева. Нагрейте его до температуры воспламенения. Убедитесь, что поверхности дерева передается количество тепла, достаточное, чтобы поддерживать ее при температуре воспламенения. (Температура воспламенения — это такая температура, при которой выделяется достаточное количество газов, чтобы

поддерживать горение.) От условий, от качества дров, спичек и т. д. зависит, какая стадия будет лимитирующей. Обратите внимание, как трудно разжечь отдельное полено, из-за того что слишком малая часть выделяющегося тепла идет на нагревание поверхности. Говорят: «Чтобы разжечь огонь, нужно три полена». б) Эта проблема еще активно исследуется. Но мы можем высказать некоторые предположения. Температура облака не должна быть ни слишком низкой, ни слишком высокой. Мелкие капельки, из которых состоит облако, должны объединяться в более крупные, которые могут падать в виде дождя. Воздух между облаком и поверхностью земли не должен быть слишком сухим. Капли должны падать из облака на землю. И в этом случае лимитирующей может быть каждая из перечисленных стадий (в зависимости от условий). Обычно наиболее медленной стадией является слияние мелких капелек в крупные. Если мы хотим вызвать дождь искусственно, то успех этого дела зависит, вероятно, именно от слияния капель (хотя и остальные условия должны, конечно, выполняться). в) Подождите, пока вы почувствуете себя больным. Узнайте диагноз. Узнайте, какое лекарство вам нужно. Примите его. Подождите, пока оно начнет действовать. И в этом случае каждая стадия может быть лимитирующей. Исторически для тех болезней, которые считались серьезными, такой стадией было нахождение нужного лекарства. Когда лекарства были найдены, то многие болезни, которые раньше считались серьезными, сделались обычными, а лимитирующей стадией стало установление диагноза или даже ожидание, когда лекарство начнет действовать. Цель лечебной медицины — чтобы лимитирующей стадией было обнаружение плохого самочувствия. Цель профилактической медицины — устранить заболевание в целом.

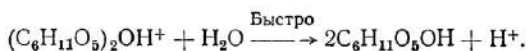
4. *Ответ.* В этом случае суммарная реакция была бы: Газ + X → Ничто. А это невозможно. Ведь мы считаем, что масса и число атомов не могут меняться в ходе процесса. В остальном механизм совпадает со всеми наблюдениями и может считаться приемлемым, если к стадии в) добавить «Продукты реакции». Влияние OH^- не учитывается.

5. В выражение для скорости реакции входят обычно концентрации тех веществ, которые участвуют в лимитирующей (т. е. наиболее медленной) стадии. Суммарная реакция — это сумма отдельных стадий.

Ответ. Из сказанного выше следует, что мы можем написать медленную стадию в виде



После этой стадии может происходить, например, такая:



Мы видим, что стадия, которую мы считаем медленной, действительно описывается уравнением скорости всего процесса. Больше того, в медленной стадии участвуют исходные вещества, присутствующие в малых концентрациях, а в быстрой — промежуточное соединение и вещество, присутствующее в очень высокой концентрации, — вода. Ион водорода регенерируется в ходе реакции, действуя как катализатор, что согласуется с его отсутствием в суммарной реакции. Но и другие механизмы согласуются с тем минимальным количеством фактов, которое дано в условиях задачи.

6. *Ответ.* Механизм А отпадает, потому что, согласно ему, в медленной стадии не участвует ни ион водорода, ни какое-либо другое вещество, концентрация которого зависела бы от концентрации иона водорода. Механизм В приемлем. Согласно ему, в медленной стадии участвуют, во-первых, одно из веществ, концентрация которого входит в уравнение скорости реакции, и, во-вторых, H_3O^+ , находящийся в равновесии с ионом водорода, включенным в уравнение скорости. Кроме того, важно, что медленной стадией является реакция между веществами, присутствующими в небольших концентрациях.

7. Для интерполяции данных часто бывает удобно использовать графические методы.

Ответ. График дает быстрый ответ на этот вопрос. Кроме того, нужно иметь в виду, что каждое из чисел содержит некоторую погрешность. Но уже при простом

ознакомлении с табл. 2 можно заметить, что при более высоких температурах время обесцвечивания изменяется быстрее. Значит, при падении температуры от 298 до 295° К оно изменится сильнее, чем от 295 до 292° К. Это дает нам простой способ выбрать нужное число из трех.

К главе 3

1. Подумайте, чем различаются водород и бром? Что еще, кроме энтропии и энергии активации, определяет скорость реакции?

Ответ. Из наших простых представлений следует, что, кроме энтропии активации и энергии активации, есть еще третий фактор, определяющий скорость реакции,— частота столкновений молекул. Она зависит (если концентрации и температуры одинаковы) от масс молекул. В самом деле, при равных температурах все газы имеют одинаковые средние значения mv^2 . Но молекула Br_2 в 80 раз тяжелее, чем молекула H_2 . Значит, скорость молекул Br_2 меньше, чем скорость молекул H_2 , в $\sqrt{80}$ раз, т. е. в 9 раз. Эта разница в скоростях молекул и есть причина различия в скоростях реакций.

2. Рассмотрите продукты реакции и вероятность столкновений, ведущих к реакции.

Ответ. Оба вещества содержат равные количества одинаковых атомов. Продукты реакции тоже одинаковы в обоих случаях — это CO_2 и H_2O . Обе реакции происходят при столкновении молекулы кислорода с молекулой углеводорода при высоких температуре и давлении внутри цилиндра двигателя. Первая молекула, которая реагирует быстрее, линейна; она длиннее второй, ближе к цилиндрической форме. Вторая ближе по форме к шару, чем первая. Поверхность молекулы, которая может реагировать с кислородом, больше в первом случае. Более компактная вторая молекула имеет несколько «спрятанных» атомов, которые могут вступать во взаимодействие с кислородом только после того, как прореагируют периферические атомы. Компактные молекулы вообще реагируют медленнее вытянутых (так же как вытянутая веревка быстрее сгорает в пламени, чем свернутая в клубок).

3. Алюминий, как известно, реагирует с большинством неметаллов. Что, по вашему мнению, происходит, когда алюминий находится на воздухе?

Ответ. Металлический алюминий быстро реагирует с кислородом воздуха, но при этом образуется сплошная прочная пленка окиси алюминия, покрывающая металл. Эта пленка предохраняет металл от дальнейшего контакта с кислородом. С бромом окись реагирует медленно; но продукты взаимодействия уже не так прочно удерживаются на поверхности. Короче говоря, доступ брома к металлическому алюминию оказывается открытым. Начинается энергичная и быстрая реакция. Она продолжается до тех пор, пока не израсходуется весь металл или бром.

4. Подумайте, что еще, кроме образования химических продуктов, происходит при реакции?

Ответ. Эта реакция, как и многие другие, идет с выделением энергии. Поэтому реакционная смесь разогревается все больше и больше. С ростом температуры увеличивается скорость реакции, а стало быть, и скорость выделения энергии. Это приводит к дальнейшему увеличению скорости подъема температуры и скорости реакции. При высоких температурах многие реакции могут фактически стать взрывными. Проблема состоит в том, чтобы поддерживать температуру на нужном уровне, обеспечивающем, с одной стороны, безопасность реакции, а с другой — удовлетворительную скорость. Это можно сделать многими способами. Можно поместить реакционный сосуд в охлаждающую баню. Можно поместить в реакционную смесь охлаждающий змеевик. Можно заставить смесь кипеть; при этом теплота будет передаваться холодильнику, а сконденсировавшаяся жидкость будет стекать обратно в реакционную колбу. Если потенциально опасная реакция проводится в большом масштабе, то обычно держат наготове большой сосуд, в который можно перенести реагирующую смесь для более быстрого охлаждения, чем это можно сделать другими способами.

Часто изменения скорости процесса осложняются каталитическим действием промежуточных или конечных веществ на общую скорость реакции. Например, чистая

HNO_3 оказывается в ряде случаев слабым окислителем, присутствие HNO_2 (одного из продуктов реакции) ускоряет действие HNO_3 . В таких случаях часто бывает необходимым все больше и больше снижать температуру по ходу реакции, чтобы устранить нежелательное увеличение скорости.

5. k обратно пропорциональна времени обесцвечивания.

Ответ. Постройте график, отложив по оси абсцисс $\frac{1}{T}$, а по оси ординат $\lg \frac{1}{t}$, где t — время исчезновения синей окраски. Наклон прямой равен $-\frac{\Delta E^\ddagger}{4,575}$.

К главе 4

1. Человеку кажется тем холоднее, чем быстрее его тело отдает тепло окружающей среде.

Ответ. Всякое тело, более нагретое, чем окружающая среда, отдает ей свою энергию. Поглощенная окружающей средой энергия идет на увеличение интенсивности движений молекул. Скорость передачи энергии зависит, во-первых, от того, сколько столкновений молекул с поверхностью тела происходит в секунду, и, во-вторых, от количества энергии, передаваемой при каждом столкновении. Молекулярный вес воды меньше среднего молекулярного веса воздуха. Поэтому молекулы воды чаще испытывают столкновения и, следовательно, переносят больше энергии. Кроме того, молекула воды — изогнутая трехатомная молекула, в то время как большинство молекул воздуха — линейные, двухатомные. Линейные молекулы могут вращаться только вокруг двух взаимно перпендикулярных осей и колебаться только в одном направлении. А молекулы воды могут вращаться вокруг трех взаимно перпендикулярных осей и испытывать колебания трех типов. Таким образом, молекула воды может при каждом столкновении передать больше энергии, чем двухатомная молекула. Общий вывод таков, что молекулы водяного пара испытывают больше соударений в секунду и при каждом столкновении передают больше энергии, чем двухатомные. Поэтому их присутствие ускоряет по сравнению с сухим воздухом отдачу (или, наоборот, получение) телом энергии. (Обратите внимание, что сухой

воздух сильнее охлаждает тело, чем влажный, если отдача тепла происходит в основном путем испарения пота.)

2. Подумайте, при каких температурах более обычны реакции разрыва связей: при высоких или при низких.

Ответ. Температура в сопле ракеты очень высока. В этих условиях реакции не могут происходить так полно, как в калориметрической бомбе при комнатной температуре. Например, водород и кислород не могут давать 100%-ного выхода воды, но зато они дают ощутимый выход атомарных водорода и кислорода. Последние уносятся из сопла, не прореагировав по своей обычной реакции с выделением тепла. Таким образом, в ракетном двигателе выделяется меньшая энергия (и, значит, достигается более низкая температура), чем можно было предполагать. С ростом температуры реакции образования связей становятся все более и более редкими, а реакции разрыва связей все более частыми.

3. Обсуждая факторы, влияющие на скорость реакций, не смущайтесь тем, что вы не знаете наверняка, какой из них преобладает во всех случаях.

Ответ. Точный ответ требует больше данных, чем имеется в условиях задачи. Но некоторые факторы мы можем рассмотреть. Это, во-первых, вероятность столкновений, во-вторых, возможность обеспечить реагирующие вещества энергией активации, необходимой для реакции (если энергия активации имеет заметную величину), в-третьих, вероятность благоприятной ориентации при столкновениях (т. е. насколько мала энтропия активации), в-четвертых, энергия образующейся связи, в-пятых, способ отдачи энергии, выделившейся при реакции. Мы не будем ни сравнивать устойчивость четырех конечных продуктов, ни рассматривать другие реакции, кроме перечисленных. Вероятность образования тех или иных продуктов мы будем рассматривать исключительно в связи с нашими четырьмя реакциями.

Рассмотрим исходные вещества H , CH_3 , C_2H_5 сначала в отдельности. Из них H обладает наименьшей массой и, следовательно, испытывает больше столкновений, чем остальные исходные вещества. Поскольку все концентрации равны, то с молекулами всех исходных веществ ато-

мы водорода будут сталкиваться одинаково часто. Энергия активации реакций атомарного водорода (как и остальных реакций в задаче) должна быть очень низкой. Дело в том, что при всех реакциях, о которых идет речь, не происходит разрыва связей; они только образуются. Поэтому мы будем считать, что разницей между энергиями активации реакций можно пренебречь. В случае атомарного водорода минимальны также требования, связанные с ориентацией. Ведь атом водорода имеет шаровую симметрию и, кроме того, очень мал. Значит, он будет удовлетворительно ориентирован почти при каждом столкновении. Мы видели, что из всех указанных исходных веществ атом водорода дает наиболее прочную связь с другим атомом водорода (104 ккал/моль вместо 101 ккал/моль с CH_3 и 96 ккал/моль с C_2H_5). Если не касаться обратных реакций, которые мы решили не рассматривать, то влиянием этих энергий связи можно пренебречь. Но отдать энергию, выделившуюся при образовании связи, молекулярному водороду труднее всех. В этом случае энергия почти наверняка переходит в энергию колебаний, что приводит к немедленной диссоциации вновь образовавшейся молекулы. Наиболее легко атом водорода будет присоединяться к C_2H_5 , поскольку эта молекула имеет наибольшее количество путей для рассредоточения энергии новой связи. Сама энергия связи здесь, кроме того, минимальна (96 ккал/моль).

CH_3 будет испытывать больше столкновений, чем C_2H_5 , но меньше, чем H . Как уже сказано, энергия активации по существу должна быть равна нулю. Ориентационные требования (энтропия активации) должны иметь промежуточное значение между требованиями для H и C_2H_5 , между которыми существует вполне заметная разница. Соотношение энергий связи для нас неважно, за исключением того обстоятельства, что энергия связи это и есть та энергия, которая должна быть рассредоточена молекулой в течение одного колебания, чтобы образовавшаяся связь не разорвалась. Согласно табл. 8, средняя энергия связи $\text{C}-\text{C}$ равна 79 ккал/моль. Это значительно меньше, чем энергия связи $\text{H}-\text{H}$. И хотя CH_3 не может поглотить эту энергию так легко, как C_2H_5 (поскольку C_2H_5 имеет более сложное строение, следовательно, может

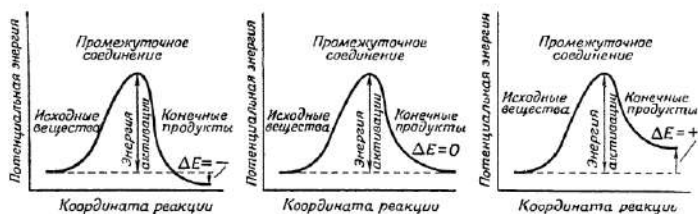
испытывать большее число разнообразных колебаний), все же оно поглощает ее гораздо лучше, чем атомы водорода.

О C_2H_5 мы уже говорили, когда обсуждали возможные реакции H и CH_3 . Главные его отличия от H и CH_3 состоят в значительно более жестких требованиях ориентации и большей способности поглощать энергию связи, выделившуюся при столкновении.

Выводы. Для образования H_2 требуется тройное столкновение, чтобы передать энергию, выделившуюся при образовании связи. Поэтому в данной системе образуется очень мало молекулярного водорода. C_3H_8 образуется тоже в небольших количествах, поскольку в этом случае требуется более точная ориентация, чем для реакции с участием водорода. Теперь сравним CH_4 и C_2H_6 , чтобы выяснить, образование какого из этих веществ более вероятно. В случае C_2H_6 , с одной стороны, требуется выполнение более жестких ориентационных условий, а с другой — легче рассеивается энергия, выделившаяся при образовании связи. По-видимому, роль ориентационных требований больше. Таким образом, мы можем предположить, что продукты четырех реакций расположатся в порядке убывания вероятности их образования так: $CH_4 > C_2H_6 > C_3H_8 > H_2$. Напомним, что к этому выводу мы пришли, рассматривая (да еще с упрощением) данные четыре реакции, а не равновесие. Состояние равновесия будет определяться соотношением скоростей всех возможных в системе реакций.

4. *Ответ.* Ион водорода в водном растворе характеризуется положительным зарядом, сконцентрированным в небольшом объеме. Поэтому он сильно притягивается к отрицательному концу полярной связи. Гидратированный ион водорода может сильно поляризовать даже те связи, которые сами по себе малополярны. Результатом поляризации является разделение зарядов, которое обычно приводит к ослаблению связей и увеличению их реакционной способности. Больше того, заряд иона водорода может быстро передаваться через раствор. Это происходит так: заряженный атом водорода (ион) присоединяется к молекуле воды, которая затем передает один из своих других атомов водорода соседней моле-

куле, и т. д. Таким образом, заряд переносится через раствор, хотя каждый атом водорода фактически перемещается не больше, чем на одно межатомное расстояние. К тому же гидратированный ион водорода, несмотря на свой положительный заряд, создающий сильное электрическое поле, является лабильным образованием. Протону свойственно окружать себя молекулами воды, так же как и связываться с другими полярными молекулами. Поэтому, выполнив свою каталитическую функцию, протон без большой затраты энергии возвращается к состоянию, в котором он полностью гидратирован молекулами воды. Кроме того, протон очень мал, и требования ориентации при взаимодействии с ним гораздо меньше, чем для многих других катализаторов.



Р и с. 26

5. *Ответ* (см. рис. 26). В зависимости от значения ΔE (положительная ли эта величина, отрицательная или равная нулю) возможны три типа кривых. Основным фактором, определяющим скорость прямой реакции, является разность потенциальных энергий исходных веществ и промежуточной молекулы (или «активированного комплекса»), т. е. энергия активации. Продукты реакции не имеют отношения к этой разности. Поэтому уменьшение их потенциальной энергии не должно сказываться на скорости прямой реакции. Уменьшение потенциальной энергии промежуточной молекулы уменьшает энергию активации прямой реакции и, следовательно, увеличивает ее скорость. Уменьшение потенциальной энергии исходных веществ увеличивает энергию активации прямой реакции, и ее скорость уменьшается. Потен-

циальную энергию какой-либо молекулы можно понизить путем связывания ее в комплекс. Пусть одно из исходных веществ — аммиак; его потенциальную энергию можно было бы, вероятно, понизить, если бы мы добавили ион меди, который связал бы аммиак в виде комплекса. Так же обстоит дело и в случае катализаторов: их роль обычно заключается в уменьшении потенциальной энергии промежуточной молекулы.

К главе 5

1. Ответ.

$$а) - \frac{d[\text{F}_2\text{O}_2]}{dt} = k [\text{F}_2\text{O}_2].$$

$$б) - \frac{d[\text{H}]}{dt} = - \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k [\text{H}] [\text{HBr}].$$

$$в) - \frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]}{dt} = k [\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]^2 [\text{CN}^-];$$

$$\frac{d[\text{CN}^-]}{dt} = 0.$$

2. Ответ.

$$а) K = \frac{[\text{F}_2] [\text{O}_2]}{[\text{F}_2\text{O}_2]}.$$

$$б) K = \frac{[\text{HBr}]^2}{[\text{H}_2] [\text{Br}_2]}.$$

$$в) K = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CO C}_6\text{H}_5]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]^2}.$$

Между уравнением скорости реакции и выражением константы равновесия в общем случае нет прямой связи. Эти выражения содержат сходные члены только в случае реакций с простейшим механизмом. Очень часто уравнение скорости реакций включает концентрации веществ, не входящие в выражение для константы равновесия, и наоборот.

3. Ответ. Невозможно сказать заранее, изменение каких концентраций будет влиять на скорость реакции. Ответ на этот вопрос могут дать только опыты, в которых будут меняться концентрации иода и иона водорода,

а все остальные условия будут постоянными. До такого эксперимента у нас нет оснований решать вопрос о влиянии той или иной концентрации. Но мы можем сказать заранее (и даже оценить количественно), что на концентрации иода и иона водорода будут влиять равновесные концентрации, поскольку они входят в выражение константы равновесия:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I}][\text{H}^+][\text{I}^-]}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{I}_2]}.$$

4. Вспомните, что в уравнение скорости реакции входят концентрации веществ, участвующих в лимитирующей (т. е. в самой медленной) стадии.

Ответ. На основании уравнения скорости реакции мы можем предполагать, что лимитирующая стадия, которая определяет скорость реакции, состоит в столкновении молекул ацетона CH_3COCH_3 и иона водорода с образованием промежуточного соединения. Это соединение участвует затем в реакции с образованием конечных продуктов. Приведенная ниже схема соответствует уравнению, данному в условиях задачи.



Однако возможны и другие механизмы.

5. *Ответ.*

$$\Delta E = \Delta E_{\text{прям}}^{\oplus} - \Delta E_{\text{обр}}^{\oplus}.$$

Скорость каждой из шести реакций, как и любой другой реакции, должна возрасть с температурой. Уравнение (10) главы 3 позволяет определить это влияние количественно. Если ΔE не равно нулю, то изменения температуры будут влиять и на равновесные концентрации, и это влияние можно предсказать заранее. При повышении температуры сильнее должна возрасть скорость реакции, которая требует большей энергии активации. Поэтому сдвиг равновесия при изменении температуры будет зависеть от того, какая реакция требует большей энергии активации — прямая или обратная. Это можно выразить так: если ΔE положительно, то при повышении

температуры равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции, если ΔE отрицательно — в сторону исходных веществ. Если ΔE велико, то велики и изменения равновесных концентраций с температурой.

К главе 6

1. Вспомните, что при постоянных T и P критерием равновесия является уравнение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. В данном случае гораздо важнее, чтобы ваши предположения были обоснованными, а не случайно совпадали с ответами, приведенными ниже.

Ответ. Если число разрывающихся связей больше числа образующихся [см. реакции а) и д)], то ΔH бывает, как правило, положительным. Если образуется больше связей, чем разрушается [см. реакции б), в), г), е), ж)], то можно думать, что ΔH отрицательно. Но окончательный вывод трудно сделать, основываясь только на числе разрывающихся и образующихся связей. Однако мы знаем, что в молекуле воды кислород и водород связаны почти всегда более прочно, чем в других соединениях. Поэтому для реакций в) и г) величина ΔH , по-видимому, должна быть отрицательной, а в случае ж) — положительной. Труднее всего оценить величину ΔH для реакций е) и ж), поскольку в этих случаях все вещества имеют прочные связи. Однако CO_2 — особенно прочная молекула, поэтому мы можем думать, что ΔH для реакции е) отрицательно. Что касается ΔS , то оно обычно бывает положительным, если в результате реакции число молекул (особенно газовых) увеличивается, так как это означает увеличение беспорядка. Значит, для реакций а), в), г), д) и ж) ΔS должно быть положительно, а для реакций б) и е) — отрицательно. При низких температурах, когда $T\Delta S$ мало, положение равновесия определяется величиной ΔH . Если она отрицательна, то равновесие смещено в сторону образования продуктов реакции, если положительна — в сторону исходных веществ. Положительные ΔS означают, что реакция при более высоких температурах сильнее смещена в сторону конечных продуктов, чем при низких, отрицательные ΔS — что с повы-

шением температуры она смещается в сторону исходных веществ.

Наши предсказания сведены в следующую таблицу.

Таблица 15

Реакция	ΔH	ΔS	Направление реакции	
			при низ-ких T	при вы-соких T
а) C_2H_5OH (газ) = C_2H_4 (газ) + H_2O (газ)	+	+	←	→
б) Cl_2 (газ) + CO (газ) = $COCl_2$ (газ)	—	—	→	←
в) C_3H_8 (газ) + $5O_2$ = $3CO_2$ (газ) + $4H_2O$ (газ)	—	+	→	→
г) NH_4NO_3 (тверд) = N_2O (газ) + $2H_2O$ (газ)	—	+	→	→
д) $AgCl$ (тверд) = Ag^+ (водн) + Cl^- (водн)	+	+	←	→
е) $2CO$ (газ) = CO_2 (газ) + C (тверд)	—	—	→	←
ж) C (тверд) + H_2O (газ) = CO (газ) + H_2 (газ)	+	+	←	→

2. Вспомните, что $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Обратите внимание на размерности ΔH , S , T и ΔG . Они должны быть в соответствии друг с другом. Нас в основном интересуют три величины.

Ответ (см. приведенную ниже таблицу).

Если все вещества присутствуют в смесях в эквимольных количествах, то реакция в) дальше всего от равновесия (наиболее отрицательное значение ΔG), а реакция б) ближе всего к равновесию. Считая, что ΔH и ΔS не меняются с температурой, мы могли бы сказать, что равновесие реакции г) сместится при повышении температуры в сторону продуктов реакции (ΔS положительно). Равновесие всех остальных реакций сместится в сторону исходных веществ; их обратные реакции станут более вероятными.

Таблица 16

Реакция	$\Delta H_{\text{реакц}}$	$\Delta S_{\text{реакц}}$	$T\Delta S_{\text{реакц}}$	ΔG	Направление реакции при 298° К
а) $\text{SO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SO}_2$ $\Delta H_{\text{образ}}$ -71 000 0 -94 500 S 59,4 24,5 61,2	-23 500	-22,7	-6 760	-16 700	→
б) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\Delta H_{\text{образ}}$ -26 400 -57 800 -94 100 0 S 47,2 45,1 51,1 31,2	- 9 900	-10,0	-2 980	- 6 900	→
в) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ $\Delta H_{\text{образ}}$ 0 0 -115 600 S 62,4 49,0 90,2	-115 600	-21,2	-6 310	-109 300	→
г) $\text{H}_2 + \text{SO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ $\Delta H_{\text{образ}}$ 0 -94 500 -57 800 -71 000 S 31,2 61,2 45,1 59,4	- 34 300	+12,1	+3 610	- 37 900	→
д) $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_6$ $\Delta H_{\text{образ}}$ 0 12 600 -20 200 S 31,2 52,5 54,9	- 32 800	-28,8	-8 590	- 24 200	→
е) $2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ $\Delta H_{\text{образ}}$ -44 100 0 0 S 89,3 31,2 53,3	44 100	- 4,8	-1 430	+ 45 500	←

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Предисловие автора	7
1. Реакции и изменения	9
Законы сохранения	11
Механизм реакции и глубина превращения	13
Вопросы	16
2. Экспериментальный подход к изучению реакций	18
Некоторые экспериментальные наблюдения	19
Наблюдения над скоростью реакций	23
Некоторые предположения относительно реакции	26
Проверка предполагаемого механизма	29
Другой предполагаемый механизм	32
Катализаторы	33
Влияние температуры на скорость реакции	34
Выводы	35
Вопросы	35
3. Столкновения молекул	38
Средняя скорость молекул	39
Влияние температуры на константу скорости	42
Истинные скорости молекул	45
Скорости молекул и скорости реакций	49
Энергия активации и скорость реакции	52
Столкновения молекул и геометрия молекул	53
Реакции в конденсированных фазах	58
Выводы	58
Вопросы	59
4. Образование и разрыв химических связей	61
Сильное и слабое взаимодействие	61
Природа межатомных сил	63
Виды движения молекул	65
Вращение молекул	66
Колебания молекул	67
Потенциальная энергия молекул	72

Энергия химической связи	75
Образование химических связей	77
Энергия связи и энергия активации	80
Энергетические диаграммы реакций	83
Катализаторы	85
Вопросы	87
5. Скорость и равновесие	89
Обратимые (и необратимые) реакции	89
Состояние равновесия	91
Эмпирическое исследование равновесия	94
Принцип микроскопической обратимости	95
Состояние равновесия и концентрации	101
Состояние равновесия и изменение температуры	102
Состояние равновесия и катализаторы	105
Состояние равновесия и ориентационные эффекты	106
Стремление к равновесию	107
Вопросы	109
6. Энергия и беспорядок	111
Тенденция к изменению состояния	112
Химические системы	113
Некоторые основы термодинамики	116
Энтропия	117
Количественные критерии изменений	121
Изменения в изолированной системе при постоянном объеме	122
Процессы в закрытых системах при постоянных давлении и температуре	126
Процессы в открытых системах	130
Вопросы	132
Ответы на вопросы	135

ДЖ. А. КЕМПБЕЛ
**Почему происходят
химические реакции?**

Редактор *И. В. Селищева*
Художник *Н. К. Сапожников*
Художественный редактор *А. А. Фильчагина*
Технический редактор *А. Д. Хомяков*
Корректор *Е. Б. Авенариус*

Сдано в производство 26/IX 1966 г.
Подписано к печати 25/I 1967 г.
Бумага 84×108¹/₃₂=2,50 бум. л.
8,40 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 7,33. Изд. № 3/3719
Цена 51 к. Зак. 735

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ярославский полиграфкомбинат Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР.
Ярославль, ул. Свободы, 97

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
151	Рис. 26	Промежуточное соединение	Промежуточная молекула

51 коп.

