

ГЛАВА IV

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Изучая эту главу, вы ознакомитесь с основными понятиями теории химических реакций: классификация, признаки и условия протекания, тепловой эффект, скорость, необратимость и обратимость реакций. Вам предстоит выяснить характер зависимости скорости химической реакции от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, площади поверхности соприкосновения веществ и наличия катализатора. Вы получите представления о состоянии равновесия в обратимых реакциях и условиях его смещения.

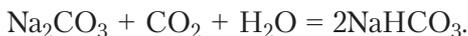
Важнейшие понятия темы: классификация химических реакций, тепловой эффект химической реакции, экзо- и эндотермические реакции, скорость химической реакции, химическое равновесие.

§ 18. Классификация и общие характеристики химических реакций

Химические превращения можно классифицировать по ряду критериев.

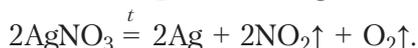
1. По числу и составу исходных, а также образующихся веществ различают реакции *соединения, разложения, замещения и обмена*.

Реакция соединения — это химическое превращение, в результате которого из двух или более веществ образуется одно новое вещество:



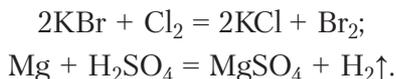
В реакциях соединения могут участвовать как простые, так и сложные вещества, но продуктами являются только *сложные вещества*.

Реакция разложения — это химическое превращение, в результате которого из одного сложного вещества образуется несколько новых — простых или сложных:



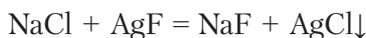
Разложению подвергаются только сложные вещества.

Реакция замещения — это химическое превращение, в результате которого атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов в сложном:

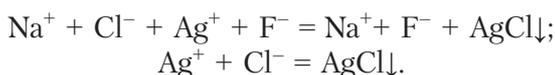


Реакция обмена — это химическое превращение, в результате которого два сложных вещества обмениваются своими составными частями.

Например:

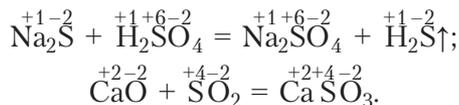


или в ионной форме, известной вам с 9-го класса:

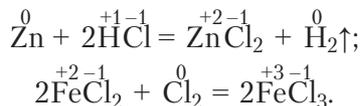


2. По признаку изменения степеней окисления атомов в химических превращениях выделяют окислительно-восстановительные реакции и реакции без изменения степени окисления атомов.

Реакции обмена, некоторые реакции соединения и разложения протекают без изменения степени окисления атомов:



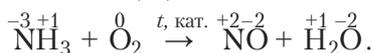
Реакции замещения, некоторые реакции разложения и соединения сопровождаются изменением степеней окисления атомов:



Отметим, что изменением степеней окисления атомов сопровождаются почти все реакции с участием простых веществ.

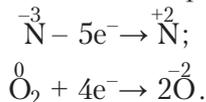
Окислительно-восстановительные реакции осуществляются за счёт перехода электронов от атомов одних элементов к атомам других, в результате чего и происходит изменение степеней окисления. При этом число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем. Это равенство называется, как вам известно, *электронным балансом* и используется для расстановки коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

Пример 1. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции промышленного получения оксида азота(II) из аммиака:

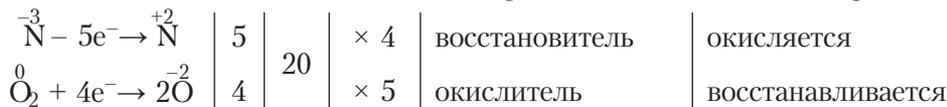


Решение

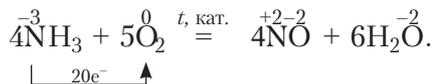
Как видно из схемы, атом азота N повышает степень окисления от -3 до $+2$, значит, теряет 5 электронов. Каждый из двух атомов кислорода O понижает степень окисления от 0 до -2 , следовательно, двухатомная молекула кислорода присоединяет 4 электрона:



Наименьшее общее кратное для чисел 4 и 5 равно 20. Коэффициенты находим делением кратного на число электронов. Они представляют собой множители для достижения электронного баланса 20 электронов:



Расставим коэффициенты:



3. По признаку выделения или поглощения теплоты химические реакции подразделяют на *экзотермические* и *эндотермические*.

Экзотермическими называют реакции, сопровождающиеся выделением теплоты во внешнюю среду.

Выделяющуюся теплоту в уравнении реакции обозначают символом Q со знаком плюс, указывая таким образом, что система передаёт свою энергию окружающей среде. Энергия может передаваться также в виде светового излучения или электрической энергии. Обычно экзотермические реакции используют для получения теплоты. Типичный пример — реакция горения метана:



Эндотермическими называют реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты из внешней среды. Убывающую теплоту в уравнении реакции обозначают символом Q со знаком минус:

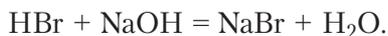
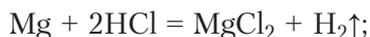
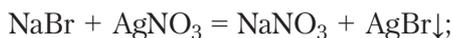


4. По признаку полноты превращения исходных веществ в конечные химические реакции делят на *необратимые* и *обратимые*.

Необратимыми называют химические реакции, протекающие в данных условиях с полным превращением хотя бы одного из исходных веществ в продукты реакции.

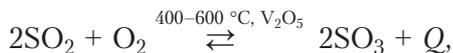
Если реагирующие вещества взяты в стехиометрических количествах, то все они прореагируют полностью в случае необратимой химической реакции.

К необратимым относятся реакции с интенсивным выделением теплоты (например, горения: $C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O$), а также реакции в растворах с образованием малорастворимых (\downarrow), газообразных (\uparrow) или малодиссоциирующих (например, воды) веществ:



Обратимыми называют химические реакции, способные протекать в данных условиях одновременно в прямом и обратном направлениях. В ходе обратной реакции исходные вещества превращаются в продукты не полностью потому, что одновременно из продуктов образуются исходные вещества.

В уравнениях обратимых реакций знак равенства заменяют противоположно направленными стрелками. Например, обратимы реакции получения оксида серы(VI):



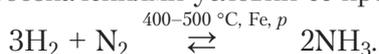
а также взаимодействия азота с кислородом, которое становится ощутимым лишь выше $2000\text{ }^\circ\text{C}$ и протекает в атмосфере при разрядах молнии.

5. По условиям проведения реакции делят на *каталитические* и *некаталитические*.

Каталитические реакции протекают с участием катализаторов.

Катализаторы — это вещества, которые ускоряют химические реакции, но не входят в состав продуктов превращений.

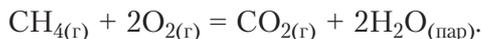
Катализатор указывают над знаком равенства или обратимости реакции, как правило, с краткими обозначениями условий её протекания (t, p), например:



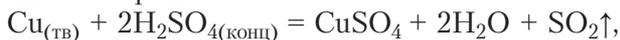
Многие реакции протекают с достаточной скоростью только в присутствии катализатора. Так, известно, что *чистый* пероксид водорода устойчив и разлагается при $20\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью менее $0,5\%$ в год. Однако при наличии малого количества примесей, например соединений меди, железа, марганца, серебра, многих органических веществ, пероксид водорода неустойчив даже в разбавленных растворах:



6. По наличию границы раздела фаз выделяют реакции *гомогенные* и *гетерогенные*. Химические реакции, протекающие во всём объёме однородной реакционной среды (например, в смеси газов, в растворе двух солей в воде), называют *гомогенными*. Например:

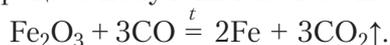


Реакции, протекающие на поверхности соприкосновения разных веществ в неоднородной среде, являются *гетерогенными*. Такую поверхность называют границей раздела фаз, понимая под фазой однородную по составу и свойствам часть системы. Например, в реакции меди с концентрированной серной кислотой, уравнение которой:



твёрдая медь отделена от жидкой серной кислоты видимой границей — поверхностью кусочка меди. С поверхности меди поднимаются пузырьки газа — SO_2 . Эта реакция является гетерогенной. К гетерогенным относят реакции растворения металлов и их оксидов в кислотах, горение твёрдых веществ в кислороде, взаимодействие между кислотными и основными оксидами и др.

В качестве примера гетерогенной химической реакции можно привести высокотемпературный процесс получения железа из оксида железа Fe_2O_3 :



Гетерогенные химические реакции протекают на поверхности соприкосновения реагирующих веществ.

Гомогенными называют химические реакции, протекающие в однородной среде в отсутствие поверхности соприкосновения разных веществ.

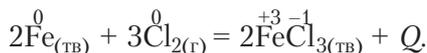


В ряде случаев реакции, медленно протекающие в растворах или в парах, ускоряются при введении твёрдого катализатора. Так, известная вам реакция синтеза аммиака из азота и водорода ускоряется в присутствии железа; V_2O_5 применяют в реакции окисления SO_2 при синтезе серной кислоты. По признаку наличия границы раздела фаз эти реакции относят к гетерогенным, называя их реакциями гетерогенного катализа.

Пример 2. Дайте характеристику реакции горения железа в хлоре, протекающей с образованием хлорида железа(III) и сопровождающейся интенсивным выделением теплоты и света.

Решение

Составим уравнение реакции и отметим степени окисления атомов, агрегатное состояние исходных веществ и тепловой эффект:



Укажем, что это реакция:

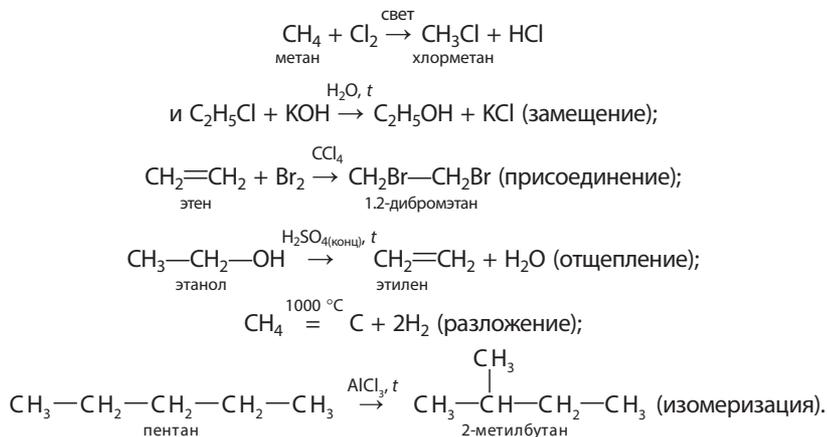
- 1) *соединения*, так как из *двух* простых исходных веществ — железа и хлора образуется *одно* новое — сложное вещество хлорид железа(III);
- 2) *окислительно-восстановительная*, так как в ходе реакции изменяются степени окисления атомов железа и хлора;
- 3) *экзотермическая*, потому что горение сопровождается выделением теплоты;
- 4) *необратимая* как реакция горения с интенсивным выделением теплоты;
- 5) *некаталитическая*, так как протекает без катализатора;
- 6) *гетерогенная*, так как протекает на поверхности раздела твёрдого и газообразного веществ.



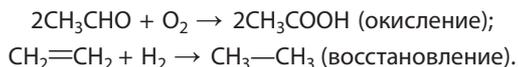
Классификация реакций в органической химии

При классификации реакций в органической химии различают реакции: *замещения* атома или групп атомов в молекуле органического соединения; *присоединения* атомов или групп атомов к молекуле органического соединения; *отщепления* атомов от молекулы без разрыва связей С—С; *разложения* как процесса разрыва связей с образованием более простых веществ; *изомеризации* как процесса изменения строения молекулы с сохранением её состава.

Примерами могут служить следующие превращения:



По признаку *изменения степеней окисления* атомов в молекуле органического вещества, как и в случае неорганических веществ, различают *реакции окисления* (с участием кислорода, перманганата калия KMnO_4 , хромата и дихромата калия — K_2CrO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.) и *реакции восстановления* (с участием водорода, LiAlH_4 и др.):



8. Докажите, что реакция нейтрализации не является окислительно-восстановительной.

9. Дайте полную характеристику реакции между простыми веществами, атомы которых имеют электронную конфигурацию $[\text{Ne}]3s^1$ и $[\text{He}]2s^22p^5$.

10. Рассчитайте количество (моль) вещества и число электронов, которые перейдут от восстановителя к окислителю при полном растворении в серной кислоте алюминия массой 2,7 г.



*Подготовьте сообщение «Окислительно-восстановительные процессы в природе, технике, быту».

§ 18.1

§ 19. Тепловые эффекты химических реакций

Протекание химических реакций всегда сопровождается выделением или поглощением энергии.

Тепловой эффект реакции — это количество теплоты Q , выделяющейся или поглощающейся в ходе превращения, если количества реагентов (моль) соответствуют стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции.

От чего зависит величина теплового эффекта химической реакции?

В ходе химической реакции протекают два процесса — разрыв химических связей в исходных веществах и образование новых связей в продуктах реакции. Разрыв химических связей всегда идёт с затратой энергии, сопровождается поглощением теплоты Q_1 и является *эндотермическим процессом*. Образование новых химических связей — *экзотермический процесс*, протекающий с выделением теплоты Q_2 . Алгебраическая сумма тепловых эффектов этих стадий представляет собой общий тепловой эффект реакции Q : $Q = Q_1 + Q_2$.

В качестве примера определим значение теплового эффекта реакции образования оксида азота(II) из простых веществ:

Уравнение реакции	N_2	+	O_2	=	2NO
Стехиометрическое количество	1 моль		1 моль		2 моль
Энергия связи	$945 \text{ кДж/моль} \cdot 1 \text{ моль}$		$494 \text{ кДж/моль} \cdot 1 \text{ моль}$		$632 \text{ кДж/моль} \cdot 2 \text{ моль}$
Изменение энергии	Затрачено на разрыв связей 1443 кДж				Выделилось при образовании связей 1264 кДж

Проанализируем записи.

При разрыве связей $\text{N}\equiv\text{N}$ в 1 моль азота и связей $\text{O}=\text{O}$ в 1 моль кислорода поглощается соответственно 945 кДж и 494 кДж теплоты, в сумме $Q_1 = -1439$ кДж.

С другой стороны, при образовании связей в 1 моль NO выделяется 632 кДж, в расчёте на два моля оксида азота(II) 1264 кДж, то есть $Q_2 = 1264$ кДж.

Общий тепловой эффект реакции Q равен сумме тепловых эффектов Q_1 и Q_2 :

$$Q = Q_1 + Q_2 = -1439 \text{ кДж} + 1264 \text{ кДж} = -175 \text{ кДж}.$$

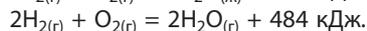
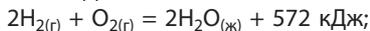
Отрицательное значение теплового эффекта показывает, что данная реакция является *эндотермической* и протекает в соответствии с *термохимическим уравнением*:



Термохимическими называют уравнения, в которых указаны значения тепловых эффектов.



Величина теплового эффекта реакции зависит от агрегатного состояния реагентов и продуктов, поскольку при протекании процессов плавления или парообразования расходуется теплота внешней среды. При переходе из жидкого в твёрдое состояние, из пара в жидкость теплота, наоборот, выделяется. Поэтому в термохимических уравнениях обязательно указывают агрегатное состояние: вещество (г) — газ; (ж) — жидкость; (тв) или (к) — твёрдое или кристаллическое. Так, тепловой эффект реакции сгорания водорода в случае образования воды в жидком или газообразном состоянии *различается* на 88 кДж, так как теплота парообразования воды составляет 44 кДж/моль:



Для осуществления эндотермических реакций необходимо постоянно передавать системе энергию в виде теплоты, электромагнитного излучения (свет, ультрафиолетовое излучение), электричества и др. Так, *эндотермические реакции* либо протекают при высоких температурах (например, разложение карбонатов, нитратов и гидроксидов щёлочноземельных металлов), либо требуют подведения электрической энергии (электролиз, образование NO в грозовом разряде) или энергии света (образование озона в атмосфере под действием ультрафиолетового излучения). Эндотермическим процессом является фотосинтез, в котором энергия солнечного света поглощается и запасается в виде химической энергии продуктов — кислорода и глюкозы:

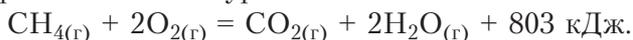


Экзотермические реакции либо не требуют нагревания, либо для начала реакции нужно небольшое нагревание: например, водород со фтором реагирует мгновенно, а для взаимодействия водорода с кислородом смесь газов необходимо нагреть.

Величина теплового эффекта реакции определяется экспериментально в специальном приборе — калориметре, уже знакомом вам по урокам физики в 8-м классе. Результаты измерений приводят к определённым условиям. Обычно это давление 100 кПа и температура 25 °С (298,15 К), что необходимо для сравнения и обобщения экспериментальных данных.

Рассмотрим примеры термохимических расчётов.

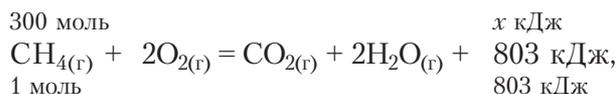
Пример 1. Рассчитайте количество теплоты, выделяющейся в результате полного сгорания в кислороде метана объёмом 6,72 м³ (н. у.) в соответствии с термохимическим уравнением:



<p><i>Дано:</i> $V(\text{CH}_4) = 6,72 \text{ м}^3$ <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 5px 0;"/> $Q = ?$</p>	<p><i>Решение</i> 1. Рассчитаем количество (моль) сгоревшего метана, принимая во внимание, что 6,72 м³ — это 6720 дм³:</p>
--	---

$$n(\text{CH}_4) = \frac{V(\text{CH}_4)}{V_m} = \frac{6720 \text{ дм}^3}{22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}} = 300 \text{ моль.}$$

2. На основании термохимического уравнения имеем:



откуда: $Q = \frac{300 \text{ моль} \cdot 803 \text{ кДж}}{1 \text{ моль}} = 240\,900 \text{ кДж} = 240,9 \text{ МДж.}$

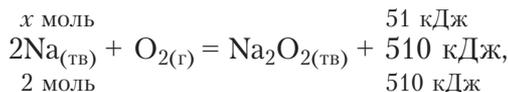
Ответ: $Q = 240,9 \text{ МДж.}$

Пример 2. Рассчитайте массу натрия, сгоревшего в избытке кислорода в соответствии с термохимическим уравнением:



если в результате реакции выделилось 51 кДж теплоты.

<p><i>Дано:</i> $Q = 51 \text{ кДж}$ <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 5px 0;"/> $m(\text{Na}) = ?$</p>	<p><i>Решение</i> 1. Найдём количество натрия, используя термохимическое уравнение реакции:</p>
--	--



откуда: $x = \frac{2 \text{ моль} \cdot 51 \text{ кДж}}{510 \text{ кДж}} = 0,2 \text{ моль.}$

2. Рассчитаем массу натрия:

$$m(\text{Na}) = n(\text{Na}) \cdot M(\text{Na}) = 0,2 \text{ моль} \cdot 23 \text{ г/моль} = 4,6 \text{ г.}$$

Ответ: $m(\text{Na}) = 4,6 \text{ г.}$

Методы калориметрии широко применяются для определения *теплотворной способности* (теплоты сгорания) топлива. Значения *энергетической ценности пищи* (калорийности) также основаны на измерении теплоты сгорания продукта в калориметре с учётом поправок, принятых в диетологии — науке о правильном питании.

Общепринятой практикой является приближённый расчёт калорийности продуктов. Так, для углеводов и белков калорийность считается равной примерно 4 ккал/г, а для жиров — 9 ккал/г (1 ккал = 4,184 кДж). На примере данных нескольких упаковок с продуктами питания убедитесь в этом самостоятельно (рис. 46).



Рис. 46. Этикетки с указанием калорийности

Термохимические уравнения позволяют:

- определить количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся в ходе реакции, если известны её тепловой эффект и количества (моль) участников реакции;
- рассчитать количества (моль) веществ, вступивших в реакцию, если известно количество выделившейся или поглотившейся теплоты и тепловой эффект реакции.

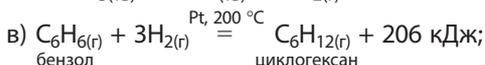
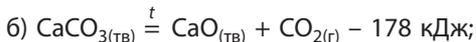
Химические реакции протекают с выделением или поглощением теплоты.

Тепловым эффектом химической реакции называют количество теплоты, которое выделяется или поглощается при протекании этой реакции.

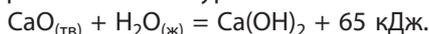
В термохимическом уравнении реакции указывают агрегатное состояние всех веществ и величину теплового эффекта реакции.

Вопросы, задания, задачи

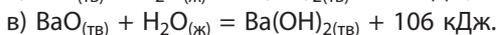
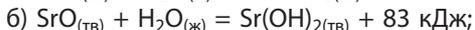
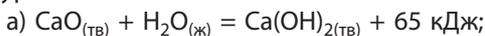
1. Укажите уравнения экзотермических и эндотермических реакций:



2. Рассчитайте количество теплоты, выделившейся при взаимодействии CaO количеством 0,2 моль с водой. Термохимическое уравнение имеет вид:



3. Реакции оксидов кальция, стронция и бария с водой описывают термохимическими уравнениями:



Пусть масса каждого из оксидов равна 100 г. В случае какой из реакций выделится наибольшее количество теплоты?

4. Рассчитайте объём (н. у.) метана, сгоревшего в кислороде, в соответствии с термохимическим уравнением: $\text{CH}_{4(\text{Г})} + 2\text{O}_{2(\text{Г})} = \text{CO}_{2(\text{Г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})} + 803 \text{ кДж}$, если в результате реакции выделилось 80,3 кДж теплоты.

5. При сгорании угля с образованием углекислого газа выделяется большое количество теплоты в соответствии с термохимическим уравнением:



Рассчитайте количество теплоты, выделившейся при получении оксида объёмом 10 дм³ (н. у.).

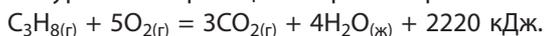
6. Жидкий пентан C₅H₁₂ количеством 0,1 моль сожгли в кислороде, в результате чего выделился 351 кДж теплоты. Рассчитайте тепловой эффект данной реакции и составьте её термохимическое уравнение, если известно, что вода получена в жидком состоянии.

7. Тепловой эффект реакции сгорания углерода до CO₂ равен 394 кДж/моль, а теплота сгорания 1 моль пентана с образованием воды в виде пара составляет 3245 кДж. Сопоставьте количество теплоты, выделяемой при сгорании углерода и пентана одинаковой массы.

8. Реакция изомеризации *n*-пентана (газ) в 2-метилбутан (газ) протекает с выделением 7,1 кДж/моль теплоты. Составьте термохимическое уравнение реакции. Рассчитайте количество пентана, вступившего в реакцию, если известно, что в ходе эксперимента выделилось 2,0 кДж теплоты.

9. В результате полного термического разложения образца оксида серебра(II) выделился кислород объёмом (н. у.) 6,72 дм³ и поглотилось 18,6 кДж теплоты. Рассчитайте тепловой эффект данной реакции и составьте её термохимическое уравнение.

10. Термохимическое уравнение реакции сгорания пропана имеет вид:



Сколько теплоты выделится при сгорании пропана количеством 0,1 моль, если продуктом реакции будет водяной пар? Теплота испарения воды составляет 44 кДж/моль.

