

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. КОМАРОВ

**О СВЯЗИ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРАМИ НАЧАЛА РЕАКЦИЙ
И ИЗМЕНЕНИЯМИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ОДНОТИПНЫХ
РЕАКЦИЙ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 6 X 1952)

Принято считать, что величина скорости химических реакций не может быть предсказана на основании данных по изменению свободной энергии соответствующего процесса. Последняя целиком определяется начальным и конечным состояниями системы, тогда как скорость химической реакции зависит и от промежуточных состояний, от пути реакции. В литературе имеется ряд исследований, результаты которых говорят о наличии связи между термодинамическими и кинетическими величинами. Эти исследования касаются изучения скорости одноптипных реакций для ряда близких по своему химическому составу органических веществ (1-3).

Температура, при которой та или иная химическая реакция становится заметной, поддающейся измерению, обычно называется температурой начала химической реакции. Понятие «температуры начала химической реакции», несмотря на его условность и зависимость от чувствительности метода определения температуры, имеет определенный физический смысл, так как, сопоставляя такие «температуры начала» T_n в том случае, когда они определены одним и тем же методом, с одинаковой точностью, мы сопоставляем, в сущности, температуры, при которых скорости реакций одинаковы.

Мы попытались сопоставить температуры начала T_n для ряда одноптипных реакций с соответствующими величинами свободной энергии ΔF_{298}° и температурами, при которых эти изменения становятся равными нулю ($T_{\Delta F=0}$). Последняя величина вычислялась по уравнению $\Delta F^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S$, полагая $\Delta F^\circ = 0$ и предполагая независимость величин ΔH° и ΔS от температуры.

С указанной точки зрения нами были рассмотрены реакции восстановления окислов металлов общей формулы MeO водородом, реакции диссоциации карбонатов металлов и реакции восстановления окислов этиловым и изопропиловым спиртом.

Необходимые для вычисления ΔF_{298}° и $T_{\Delta F=0}$ термодинамические величины были взяты из справочной литературы (4); температуры начала реакций восстановления окислов металлов водородом взяты по данным (5); T_n реакций диссоциации карбонатов металлов — из работы по термографическому исследованию карбонатов (6). При этом за температуру начала реакции принималась температура, при которой становилось заметным появление теплового эффекта реакции, т. е. та точка кривой температуры образца, которой соответствовало начало изгиба кривой дифференциальной термпары. T_n реакций восстано-

ния окислов металлов этиловым и изопропиловым спиртом была определена нами экспериментально по температурам начала газообразования и температурам появления карбонильных соединений, причем последние определялись индикаторным методом.

При откладывании в прямоугольных координатах величины T_n в зависимости от ΔF_{298}° и, соответственно, $T_{\Delta F=0}$ нами была получена линейная зависимость для реакций восстановления окислов металлов общей формулы MeO водородом, реакций диссоциации карбонатов общей формулы $MeCO_3$ и реакций восстановления окислов металлов изопропиловым спиртом. В качестве примера приводится зависимость T_n от ΔF_{298}° и $T_{\Delta F=0}$ для реакций восстановления окислов металлов изопропиловым спиртом (см. рис. 1 и 2). Для реакции восстановления окислов металлов этиловым спиртом аналогичной линейной зависимости не получено, хотя точки хорошо ложатся на кривую. Повидимому, отклонение от закономерности, обнаруженной для трех упомянутых выше типов реакций, для случая реакций восстановления

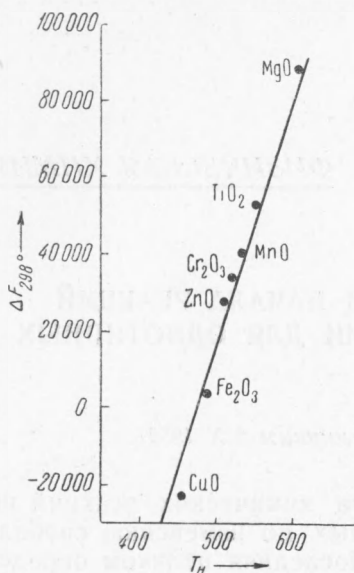


Рис. 1. Зависимость между T_n и ΔF_{298}° для изотропного спирта

окислов металлов этиловым спиртом связано с меньшей устойчивостью одного из продуктов реакции—уксусного альдегида (7), который частично может претерпевать дальнейшие превращения, причем это обстоятельство, повидимому, обуславливает возможность начала реакции восстановления окислов металлов при более низких температурах.

Все три реакции, обнаруживающие указанную выше закономерность, являются однотипными, т. е. такими химическими реакциями, в которых каждому компоненту одной реакции соответствует одинаковый по структуре и агрегатному состоянию компонент другой реакции. Для таких реакций В. А. Киреевым (8) показано наличие некоторых закономерностей—приблизительное постоянство изменения энтропии, возможность вычисления константы равновесия реакции по ее тепловому эффекту и константе равновесия и тепловому эффекту однотипной реакции.

Рассмотрим вопрос о связи температуры начала реакции с величиной изменения свободной энергии для двух однотипных реакций в общем виде. Пусть имеем две реакции

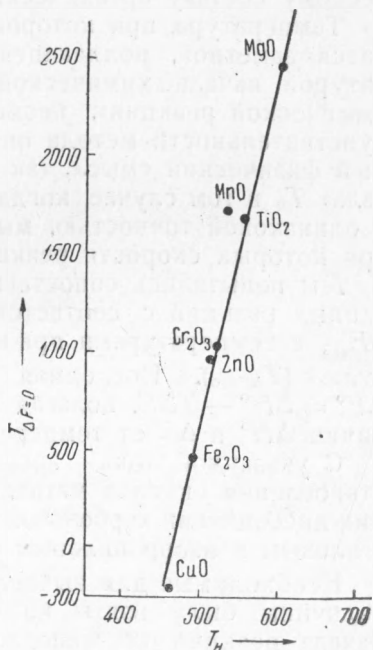
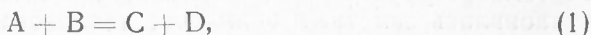


Рис. 2. Зависимость между T_n и $T_{\Delta F=0}$ для изопропилового спирта

где при температуре опыта А, А', С и С' — твердые, а В и D — газообразные вещества (например, $\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnO} + \text{H}_2 = \text{Mn} + \text{H}_2\text{O}$). Предполагая, что реакции (1) и (2) осуществляются в одинаковых условиях в отношении количеств реагирующих веществ, т. е. что для реакции взяты эквивалентные количества твердых веществ А и А' и что парциальное давление вещества В в обоих случаях почти равно общему давлению, имеем, что скорости реакций (1) и (2) в направлении слева направо могут быть выражены, соответственно, уравнениями*

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k' [A][B], \quad -\frac{d[A']}{d\tau} = k'' [A'] [B]. \quad (3)$$

Очевидно, что если $-d[A]/d\tau \approx -d[A']/d\tau$, что принимается нами для температур начала реакции, и концентрация (количество) вещества В в обоих случаях одинаково, а $[A] \approx [A']$, то k' должно быть равно k'' , т. е. при температурах начала реакции константы скорости реакции будут приблизительно одинаковы.

Рассуждая аналогичным образом, можно показать, что константы скорости обратных реакций в этих условиях будут также приблизительно одинаковы. Действительно, для рассматриваемых двух однотипных реакций они выразятся следующими уравнениями:

$$-\frac{d[C]}{d\tau} = k''' [C][D], \quad -\frac{d[C']}{d\tau} = k'''' [C'] [D]. \quad (4)$$

Принимая $d[C]/d\tau \approx d[C']/d\tau$, а также концентрацию вещества D в обоих случаях одинаковой и $[C] \approx [C']$, имеем, что $k''' \approx k''''$. Следует отметить, что если бы даже скорости обратных реакций не были приблизительно одинаковы, в рассматриваемый нами начальный период реакции это обстоятельство практически не оказало бы влияния на суммарную скорость реакции.

Константы равновесия рассматриваемых нами реакций (1) и (2) будут, соответственно, равны:

$$k' = \frac{[C_r] [D_p]}{[A_p] [B_p]}, \quad k'' = \frac{[C'_r] [D_p]}{[A'_p] [B_p]}, \quad (5)$$

где значок р указывает равновесные концентрации компонентов реагирующей смеси.

Изменение свободной энергии реакции для любых концентраций реагирующих веществ может быть выражено в нашем случае уравнениями:

$$\begin{aligned} \Delta F_I &= -RT_I \ln \frac{[C_p] [D_p]}{[A_p] [B_p]} + RT_I \ln \frac{[C] [D]}{[A] [B]}, \\ \Delta F_{II} &= -RT_{II} \ln \frac{[C'_p] [D_p]}{[A'_p] [B_p]} + RT_{II} \ln \frac{[C] [D]}{[A'] [B]}, \end{aligned} \quad (6)$$

или

$$\Delta F'_0 = \Delta F_I - RT_I \ln \frac{[C] [D]}{[A] [B]}, \quad \Delta F''_0 = \Delta F_{II} - RT_{II} \ln \frac{[C] [D]}{[A'] [B]}. \quad (7)$$

Полученные уравнения дают линейную зависимость между величинами ΔF_0 и T в случае, если выражения $-R \ln \frac{[C] [D]}{[A] [B]}$ и $-R \ln \frac{[C'] [D]}{[A'] [B]}$ постоянные и равные величины и если ΔF_I и ΔF_{II} также постоянные

* Здесь и в дальнейшем под концентрацией твердых фаз А и А' мы будем понимать эффективно действующие количества их, определяющие поверхность раздела твердой и газообразной фаз.

и одинаковые величины. Для начального периода реакции, когда $[A] \approx [A']$ и концентрация газообразного компонента в обеих реакциях одинакова, так же как и количества образующихся веществ C и C' и D , указанные выражения будут действительно для обеих реакций приблизительно одинаковыми величинами, т. е.

$$-R \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} \approx -R \ln \frac{[C'][D]}{[A'][B]} = a.$$

Что касается величин ΔF_I и ΔF_{II} , то постоянство их значений не может быть, повидимому, выведено теоретическим путем.

Вспомним, что речь идет об однопипных реакциях, т. е. в нашем случае таких реакциях, где газообразный компонент обеих реакций одинаков, а твердые реагирующие вещества, хотя и отличаются по своему химическому составу, но имеют одинаковую или близкую структуру и, принадлежа к одному и тому же классу веществ (например, окислы металлов общей формулы или карбонаты общей формулы $MeCO_3$), имеют сходные химические и физические свойства. Для таких реакций можно предположить, что кинетические факторы, могущие влиять на скорость реакции, примерно одинаковы, что реакция проходит через аналогичные промежуточные состояния и что скорость реакции обуславливается, главным образом, термодинамическим фактором — величиной изменения свободной энергии. Таким образом, если принять, как весьма вероятный, постулат о том, что в однопипных реакциях скорость реакций обуславливается в основном величиной изменения свободной энергии и что, следовательно, для таких реакций одинаковым скоростям соответствуют одинаковые изменения свободной энергии, мы можем для нашего случая положить: $\Delta F_I \approx \Delta F_{II} = b$. Тогда уравнения (7) можно представить в общем виде

$$\Delta F_0 \approx b + aT_{из}, \quad (8)$$

т. е. для однопипных реакций между температурами начала реакций и величинами изменения свободной энергии в стандартных условиях существует приблизительно линейная зависимость. Таким образом, приняв для однопипных реакций указанный выше весьма вероятный постулат, мы теоретическим путем приходим к тому выводу, который непосредственно вытекает из экспериментальных данных, что является доказательством правильности высказанного нами постулата.

Уравнения (7) путем подстановки скоростей и их констант из уравнений (3) и (4) могут быть представлены в виде:

$$\Delta F_T = \Delta F_0 + RT \ln \frac{-d[C] / d\tau \cdot k'}{k'' \cdot (-d[A] / d\tau)}. \quad (9)$$

Уравнение (9), справедливое для любых обратимых реакций, дает в общем виде зависимость между изменениями свободной энергии, скоростями и константами скорости реакции.

Поступило
28 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, А. И. Якубчик, ЖРФХО, 50, 265 (1925); С. В. Лебедев, М. С. Платонов, ЖРФХО, 61, 2451 (1929). ² L. R. Hammett, J. Am. Chem. Soc., 59, 96 (1937). ³ В. В. Ипатьев, М. И. Левина, А. И. Карблом, Усп. хим., 8, 481 (1939). ⁴ D'Ans, El. Lax, Taschenbuch f. Chem. u. Phys., 1943; De Kay Thompson, The Free Energies of 32 Oxys of Met., 1943. ⁵ F. Glaser, Z. f. anorg. allgem. Chem., 36, 1 (1903). ⁶ А. И. Цветков, Тр. Ин-та геол. наук, в. 106, 67 (1949). ⁷ Б. Н. Долгов, Катализ в органической химии, 1950, стр. 207. ⁸ В. А. Киреев, Курс физической химии, 1951, стр. 424.