

Химия

Элементы термодинамики.
Кинетика химических реакций.

Основные понятия термодинамики

Химическая термодинамика, - раздел химии, который изучает взаимные превращения различных видов энергии в зависимости от условий протекания процесса, а также направление и пределы самопроизвольного протекания химических реакций при заданных условиях.

Основные понятия термодинамики

Объект изучения термодинамики(т/д) – система. Система это мысленно или фактически отделенное от окружающей среды тело или группа тел, состоящее из множества частиц.

Выделяют следующие типы систем:

- Изолированная – такая система не может обмениваться ни веществом, ни энергией с окружающей средой.
- Закрытая – такая система может обмениваться с окружающей средой энергией, но не веществом.
- Открытая – такая система может обмениваться с окружающей средой и энергией и веществом.

Основные понятия термодинамики

Фаза – часть т/д системы, однородная по свойствам и составу во всех точках, отделенная от остальной системы поверхностью раздела.

По количеству фаз т/д системы делятся на гомогенные (состоящие из одной фазы, и, следовательно, свойства такой системы одинаковы во всех её точках) и гетерогенные (состоящие из нескольких фаз).

Переход системы из одного состояния в другое называется процессом.

Основные понятия термодинамики

Для описания состояния системы достаточно знать минимум т/д свойств, которые связаны уравнением состояния, например

$$PV = nRT$$

В общем случае описание состояния системы сводится к некоторой функции. В случае с нашим примером $f(P, V, T, n)$. Переменные такого уравнения называются функциями состояния.

Основные понятия термодинамики

Функции состояния – это такие характеристики системы, которые зависят только от конечного и исходного состояний системы, на их значение не влияет путь т/д процесса. Математически это можно записать следующим образом:

$$\Delta f = f_{\text{кон.}} - f_{\text{нач.}} = f_2 - f_1.$$

В химии используются следующие функции состояния:

- внутренняя энергия, U ;
- энтальпия, H ;
- энтропия, S ;
- свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал), G ;
- свободная энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал), F .

Внутренняя энергия системы

Внутренняя энергия системы (U) – это сумма всех видов энергии в системе. Сюда включаются дефект масс, энергия колебания и вращения химических связей, энергия теплового движения частиц, потенциальная энергия системы. Измеряется U в Дж, Дж/моль. Из определения очевидно, что абсолютное значение U системы измерить невозможно. Но можно измерить изменение (ΔU) в результате т/д процесса.

Если в результате т/д процесса U увеличивается, то ΔU считается положительной, если наоборот – отрицательной.

Изменение внутренней энергии системы

Внутренняя энергия системы может измениться в результате совершения работы (A) или теплообмена (Q). Обе величины имеют размерность Дж, Дж/моль.

- Работа - мера энергии, переданной от одного тела к другому за счет перемещения масс под действием каких-либо сил.
- Теплота – мера энергии, переданная от одного тела к другому за счет разницы температур этих тел.

Работа, совершаемая над системой и подводимая теплота считаются положительными величинами, а работа совершаемая системой и отдаваемая ей теплота – отрицательными.

В отличие от внутренней энергии Q и A не являются функциями состояния. Их значение зависит от пути процесса.

Первый закон термодинамики

Первый закон т/д устанавливает связь между теплотой (Q) изменением внутренней энергии (ΔU) и работой:

$$Q = \Delta U + A$$

Первый закон термодинамики: подводимая к системе теплота тратится на увеличение внутренней энергии системы и на совершение этой системой работы над внешней средой.

Частные случаи первого закона термодинамики

Работу можно представить как сумму полезной работы и работу сил расширения. Полезная работа для химических процессов зачастую равна 0. Работа сил расширения определяется по формуле $A_p = P\Delta V$. Чаще всего химические процессы протекают при изобарных ($P = \text{const}$) и изохорных условиях ($V = \text{const}$).

Первый закон т/д при изобарных условиях.

Выражение первого закона т/д для изобарных условий выглядит так:

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V$$

Поскольку $\Delta U = U_2 - U_1$ и $\Delta V = V_2 - V_1$, то уравнение можно переписать следующим образом:

$$Q_p = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1$$

Несложно видеть, что функции состояния можно попарно объединить:

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Сумма U и PV называется энтальпией системы (H). Таким образом можно сделать два важных вывода:

1. При изобарном процессе теплота приобретает свойства функции состояния.
2. При изобарном процессе подводимая к системе теплота расходуется на увеличение энтальпии (теплосодержания системы).

$$Q_p = \Delta H$$

Первый закон термодинамики при изохорных условиях

При изохорных условиях $\Delta V = 0$. Следовательно, и совершаемая системой работа расширения тоже равна 0. Таким образом:

$$Q_V = \Delta U$$

Аналогично, для изохорного процесса теплота приобретает свойства функции состояния.

Первое математическое следствие из первого закона термодинамики: при изобарных и изохорных процессах теплота становится функцией состояния.

Поскольку большинство реакций протекают при изобарных условиях, то энергетический эффект реакции оценивается изменением энтальпии ΔH .

Тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса.

Тепловой эффект химической реакции – количество теплоты, выделившейся или поглотившейся системой в результате превращения исходных веществ в соответствии с их количеством по уравнению реакции. При этом единственная работа, совершаемая системой – это работа расширения, а исходные вещества и продукты имеют одинаковую температуру.

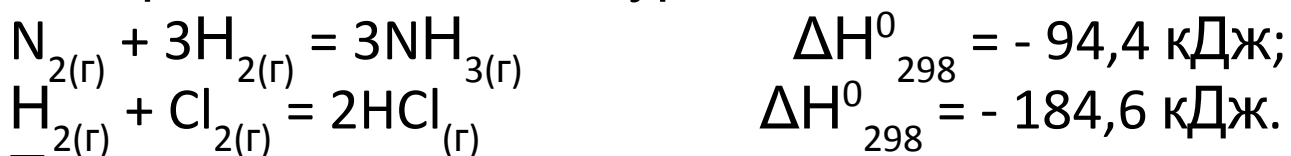
Закон Гесса: тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит лишь от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции.

Термохимия

Термохимия – раздел т/д, изучающий тепловой эффект химических реакций и фазовых переходов, процессов растворения и т.д. Основой термохимии является закон Гесса. В термохимии все расчеты ведутся при стандартных условиях: 298 К, 1 атм. Соответственно, функции состояния при таких условиях называются стандартными: ΔH^0_{298} – стандартная энтальпия.

Термохимические уравнения

В термохимии уравнение химической реакции записывается с указанием теплового эффекта реакции (энтальпии) и агрегатного состояния веществ. Эти уравнения называют термохимическими уравнениями:



Термохимические уравнения – единственные химические уравнения, в которых допустимо использовать знак «=» вместо стрелок.

В термохимии выделяют два вида процессов – экзотермический (значение энтальпии и внутренней энергии падает, ΔH и ΔU отрицательны, тепловой эффект реакции положителен) и эндотермический (значение энтальпии и внутренней энергии растет, ΔH и ΔU положительны, тепловой эффект реакции отрицателен).

Следствия из закона Гесса

Первое следствие: тепловой эффект прямой реакции равен тепловому эффекту обратной реакции с противоположным знаком:

$$\Delta H_{\text{пр}} = - \Delta H_{\text{обр}}$$

Второе следствие: тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот (энтальпий) сгорания исходных веществ и суммой теплот (энтальпий) сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов веществ, участвующих в процессе:

$$\Delta H_{\text{р.}} = \sum (v_i \cdot \Delta H_{\text{сг } i})_{\text{исх.}} - \sum (v_i \cdot \Delta H_{\text{сг } i})_{\text{прод.}}$$

где v_i – стехиометрический коэффициент для i -того вещества в уравнении реакции, $\Delta H_{\text{сг } i}$ – теплота (энтальпия) сгорания i -того вещества.

Теплота (энтальпия) сгорания – количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании одного моля вещества до высших оксидов при данных условиях (p, T). Численные значения теплот сгорания определяются по справочным изданиям.

Следствия из закона Гесса

Третье следствие: тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот (энтальпий) образования продуктов реакции и суммой теплот (энтальпий) образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов веществ, участвующих в процессе:

$$\Delta H_p = \sum (v_i \cdot \Delta H_{\text{обр. } i})_{\text{прод.}} - \sum (v_i \cdot \Delta H_{\text{обр. } i})_{\text{исх.}}$$

где v_i – стехиометрический коэффициент для i -того вещества в уравнении реакции, $\Delta H_{\text{обр. } i}$ – теплота (энтальпия) образования i -того вещества.

Под теплотой (энтальпией) образования понимается тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из простых веществ (измеряется в кДж/моль). Стандартные энтальпии простых веществ, устойчивых в стандартных условиях принимаются равными нулю. Численные значения теплот (энтальпий) образования определяются по справочникам.

Энтропия

Количественной мерой беспорядка системы является термодинамическая функция состояния - энтропия (S). Ее численное значение можно определить следующим образом:

$$S = R \cdot T \cdot \ln W$$

При переходе системы из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное энтропия системы возрастает, т.е. $\Delta S = S_2 - S_1 > 0$. Такой процесс будет протекать самопроизвольно.

Переход из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное без воздействия извне невозможен. Такой процесс называется несамопроизвольным.

Второй закон термодинамики

В изолированной системе самопроизвольно процессы протекают в сторону увеличения энтропии.

$$\Delta S > 0$$

Энтропия измеряется в Дж*К/моль. В отличие от энтальпии(H) абсолютное значение энтропии(S) можно вычислить для любого вещества. Обычно используются стандартные значения энтальпии (298 К, 1 атм.). Энтальпия реакции вычисляется по формуле:

$$\Delta S_{р.} = \sum (v_i \cdot \Delta S_{сг i})_{\text{прод.}} - \sum (v_i \cdot \Delta S_{сг i})_{\text{исх.}}$$

Свободная энергия Гиббса

В процессе реакций меняется как энтальпия, так и энтропия. Для связи этих двух функций состояния используется энергия Гиббса:

$$G = H - TS$$

Поскольку измерить или вычислить абсолютное значение энергии Гиббса невозможно, то значение имеет её изменение в процессе реакции:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Энергия Гиббса – это часть энергии системы, которая может быть превращена в работу. Поскольку энергия Гиббса это тоже функция состояния, то:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum (v_i \cdot \Delta G_{i, 298}^0)_{\text{пр.}} - \sum (v_i \cdot \Delta G_{i, 298}^0)_{\text{исх.}}$$

Определение направления реакции через расчет энергии Гиббса.

- если в химическом процессе происходит снижение свободной энергии Гиббса, т.е. $\Delta G < 0$, процесс может протекать самопроизвольно, или говорят: процесс термодинамически возможен;
- если продукты реакции имеют больший термодинамический потенциал, чем исходные вещества, т.е. $\Delta G > 0$, процесс протекать самопроизвольно не может, или говорят: процесс термодинамически невозможен;
- если $\Delta G = 0$, то реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлении, т.е. реакция обратима.

Кинетика химических реакций

Химическая кинетика – раздел химии, изучающий скорости и механизмы химических реакций.

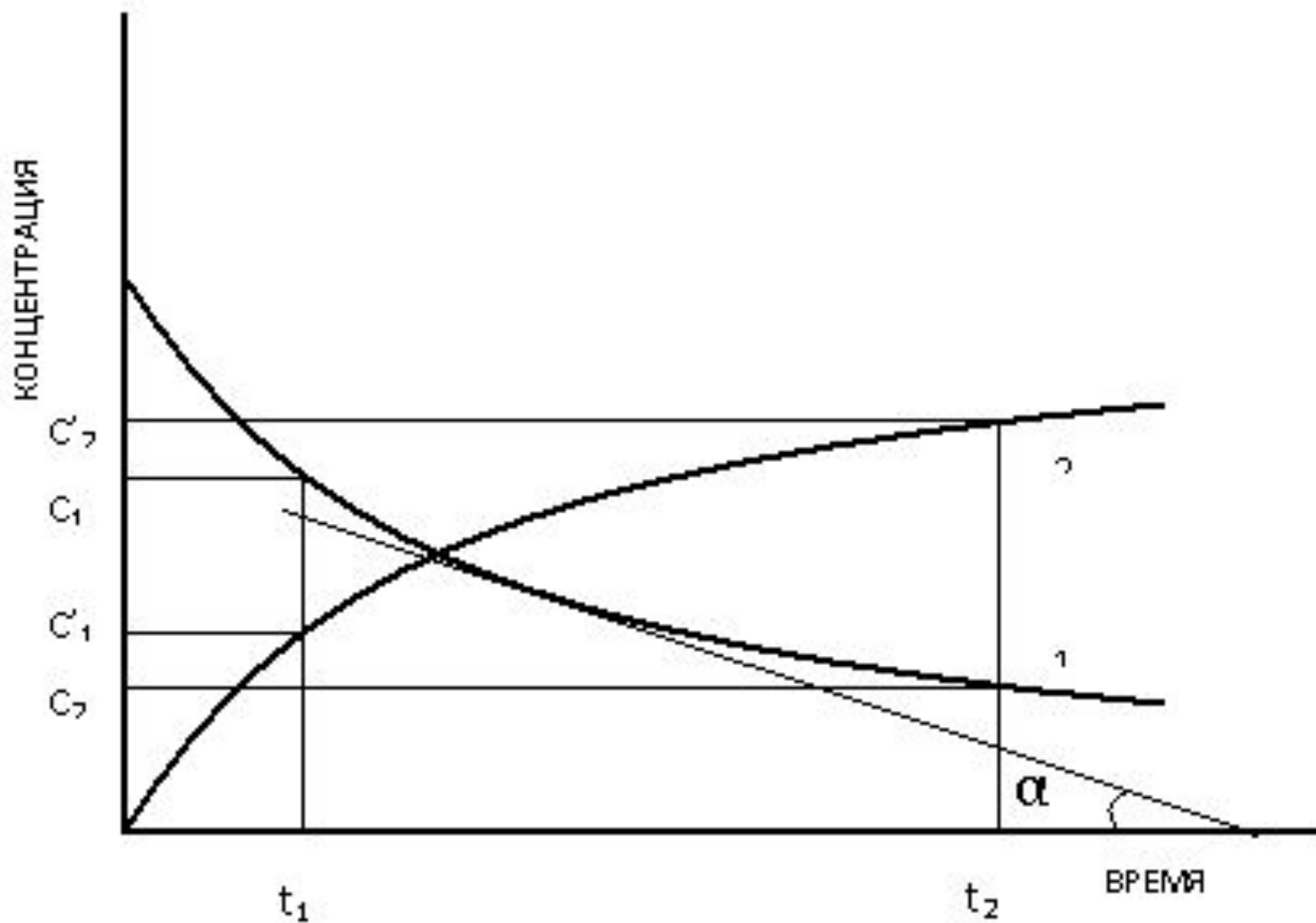
Различают гомогенные и гетерогенные химические реакции:

- гомогенные реакции протекают в однородной среде во всем объеме системы (это реакции в растворах, в газовой фазе)
- гетерогенные реакции протекают в неоднородной среде, на границе раздела фаз (горение твердого или жидкого вещества)

Скорость химической реакции - это число элементарных актов взаимодействия в единицу времени в единице объема (если реакция гомогенная) или число элементарных актов взаимодействия в единицу времени на единицу поверхности раздела фаз (если реакция гетерогенная).

Скорость химической реакции измеряется изменением концентрации исходного вещества или продукта в единицу времени – моль/л*сек или моль/см²*сек.

Истинная и средняя скорость реакции



Истинная и средняя скорость реакции

Средняя скорость реакции – это изменение концентрации исходного вещества за определенный промежуток времени (от t_1 до t_2):

$$U_{\text{ср}} = \Delta C / \Delta t.$$

Мгновенная (истинная) скорость реакции – это скорость реакции в определенный момент времени t :

$$U = dC/dt = \text{tg } \alpha$$

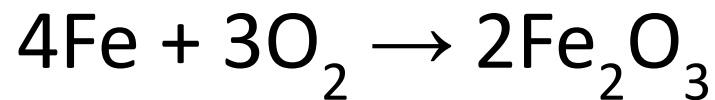
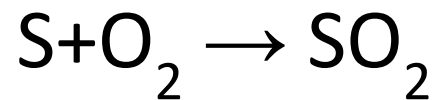
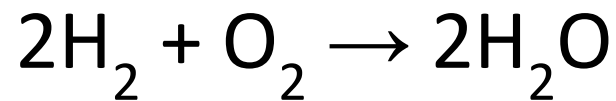
Скорость реакции

Факторы, влияющие на скорость реакции:

- природа реагирующих веществ
- их концентрация
- температура протекания процесса;
- присутствие катализатора

Влияние природы веществ на скорость химической реакции

В качестве примера возьмем реакцию окисления различных веществ:



В первом случае реакция протекает со взрывом, во втором сера горит, в третьем железо медленно окисляется на воздухе.

Влияние концентраций

Закон действующих масс: при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Например, для реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$,

$$U = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

k – константа скорости реакции, C – концентрации, a b – стехиометрические коэффициенты.

Константа скорости химической реакции.

Константа скорости реакции – это скорость реакции при $C = 1$ моль/л, она зависит от:

- природы реагирующих веществ,
- температуры,
- присутствия катализатора

Константа скорости реакции не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Закон действующих масс для газов

Поскольку есть прямая связь между значением парциального давления концентрацией вещества:

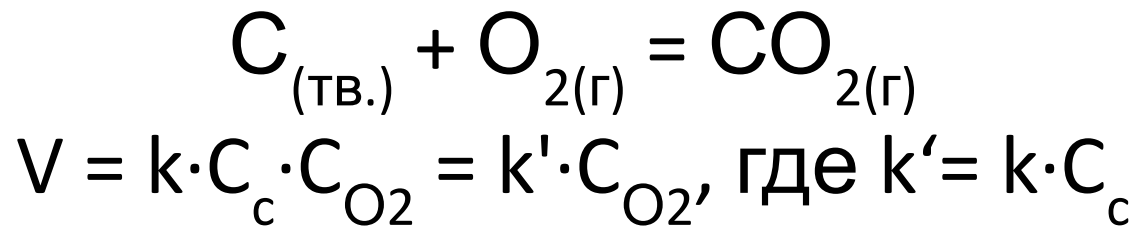
$$P_i V = \left(\frac{m_i}{M_i} \right) RT; \quad P_i V = \nu_i RT, \quad \Rightarrow \quad P_i = C_i RT,$$

то в законе действующих масс для газов можно заменить концентрации веществ на их парциальные давления:

$$U = k \cdot P_A^a \cdot P_B^b$$

Закон действующих масс для гетерогенных реакций

Если реакция протекает на границе раздела фаз, то концентрация вещества, находящегося в конденсированном состоянии (жидкость или твердое тело) выносится в константу. Например:



Зависимость скорости химической реакции от температуры

Зависимость скорости химической реакции от температуры описывается двумя уравнениями – уравнением Вант-Гоффа и уравнением Аррениуса.

Правило Вант-Гоффа: при увеличении температуры на каждые 10^0 скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза.

$U_2 = U_1 * \gamma^{(T_2 - T_1)/10}$, где U_2 – скорость реакции при температуре T_2 , U_1 – скорость реакции при температуре T_1 , γ – температурный коэффициент скорости реакции, его значение колеблется от 2 до 4, для каждой реакции значение γ свое.

Недостатки уравнения Вант-Гоффа очевидны:

- γ подбирается эмпирически для каждой реакции, и не имеет физического смысла
- уравнение Вант-Гоффа работает в ограниченном интервале температур (10^0 - 100^0 С)

Зависимость скорости химической реакции от температуры

Уравнение Аррениуса:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

где: A – предэкспоненциальный множитель; E_A – энергия активации химической реакции.

$$A = p^*z$$

p – стерический (вероятностный) фактор, отражающий влияние пространственной ориентации молекул на скорость реакции. p принимает значения от 10^{-9} до 1.

z – число соударений молекул, реагирующих в единице объема в единицу времени.

Энергия активации

Для того, что бы столкновение молекул привело к формированию активированного комплекса (частица, у которой старые связи еще не полностью разрушились, а новые не полностью сформировались) исходные молекулы должны обладать повышенным уровнем энергии. Разница между средним при данной температуре уровнем энергии и энергией активированного комплекса называется энергией активации.

Энергетическая диаграмма реакции



Влияние катализатора

Катализатор – вещество, присутствие которого ускоряет реакцию, при этом катализатор не расходуется в процессе реакции и в состав продуктов не входит.

Явление ускорения химической реакции под воздействием катализатора называется катализом.

Реакция, которая протекает в присутствии катализатора называется каталитической.

Явление, обратное катализу называется ингибированием, а вещества, вызывающие ингибирование называются ингибиторами.

Механизм действия катализатора



Задание на дом

- Изучить понятие химического равновесия: обратимые и необратимые реакции, константа равновесия, смещение равновесия, принцип Ле Шателье-Брауна.