

Лекция.

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕРМОДИНАМИКИ И  
КИНЕТИКИ

**Термодинамика** – наука, изучающая взаимные превращения различных видов энергии, связанные с переходом энергии в форме теплоты и работы.

**Термодинамика позволяет:**

- 1) рассчитать тепловые эффекты различных процессов;
- 2) предсказывать, возможен ли процесс;
- 3) указывать, в каких условиях он будет протекать;
- 4) рассматривать условия химических и фазовых равновесий.

## Термодинамическая система

тело или группа тел,  
фактически или мысленно отделённых от окружающей среды.

### Изолированная

не имеет обмена веществом и энергией с внешней средой ( $\Delta m = 0$ ;  $\Delta E = 0$ ).

### Неизолированная

- **Закрытая** система не обменивается с окружающей средой веществом, но может обмениваться с ней энергией и работой ( $\Delta m = 0$ ;  $\Delta E \neq 0$ ).
- **Открытая** система может обмениваться с окружающей средой и веществом и энергией ( $\Delta m \neq 0$ ;  $\Delta E \neq 0$ ).

### Гомогенная

состоит из одной фазы.

### Гетерогенная

состоит из нескольких фаз

Фаза- это часть гетерогенной системы, отделенная поверхностями раздела и характеризующаяся одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках.

# Свойства

**Интенсивные**  
свойства, которые не зависят от массы и которые выравниваются при контакте системы ( $t$ ,  $p$ ,  $\rho$ ,  $c$ , химический потенциал).

**Экстенсивные**  
свойства, зависящие от массы ( $V$ ,  $m$ , теплоёмкость,  $U$ ,  $H$ ,  $S$ ).

## Термодинамические процессы.

Всякое изменение параметров состояния называется процессом.

### Самопроизвольные

Не требуют затраты энергии извне (переход  $Q$  от нагретого к менее нагретому).

### Несамостоятельные

Требуют затраты энергии для своего протекания (разделение смеси газов на составляющие компоненты).

# I закон термодинамики

- *Теплота, подведенная к системе, расходуется на изменение внутренней энергии и совершение работы.*
- Вечный двигатель первого рода невозможен.
- Энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего, переход её из одного вида в другой происходит в строго эквивалентных количествах.

$$Q = \Delta U + W$$

$Q$  - количество сообщенной системе теплоты;

$\Delta U$  - внутренняя энергия

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$W$  - суммарная работа, совершаемая системой.

$$W = W_{\text{полез}} + W_{\text{расш}}$$

## Выражения первого закона термодинамики для изохорного и изобарного процессов.

При изохорном процессе объём системы постоянен ( $V = \text{const}$ ).

$$Q = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = \Delta U + p \cdot 0 = \Delta U.$$

$$Q_v = \Delta U$$

При изобарном процессе ( $P = \text{const}$ ):

$$Q = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

$$Q_p = \Delta H$$

Энтальпия  $\Delta H$  выражают в Дж/моль

**Стандартной теплотой образования** называется тепловой эффект реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ при  $T = 298,15\text{K}$  и

$P = 10132\text{ Па}$  и при условии, что все участники реакции находятся в устойчивых агрегатных состояниях.

**Стандартной теплотой сгорания** называют теплоту, выделяющуюся при сгорании в атмосфере кислорода 1 моль вещества при стандартных условиях

$T = 298,15\text{K}$  и  $P = 10132\text{ Па}$  до высших оксидов.

**Значение стандартных теплот образования и сгорания для некоторых веществ в газовом состоянии.**

<b>Молекулярная формула</b>	<b><math>\Delta H_{f,298}^{\circ}</math> кДж/моль</b>	<b><math>\Delta H_{c,298}^{\circ}</math> кДж/моль</b>
CH <sub>4</sub>	-74,85	802.32
CO <sub>2</sub>	-393,51	0
CO	-110,5	283,00
H <sub>2</sub> O	-242,76	0
H <sub>2</sub>	0	241,84

# Закон Гесса

Тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы.

1. Тепловой эффект реакции при стандартных условиях равен разности между суммой энтальпий образования продукта реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ}, 298 = \sum n \cdot \Delta H_{\text{ф, 298 прод}}^{\circ} - \sum n \cdot \Delta H_{\text{ф, 298 исх}}^{\circ}$$

2. Тепловой эффект реакции при стандартных условиях равен разности между суммой энтальпий сгорания исходных веществ и суммой энтальпий сгорания продуктов реакции умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ}, 298 = \sum n \cdot \Delta H_{\text{с, 298 исх}}^{\circ} - \sum n \cdot \Delta H_{\text{с, 298 прод}}^{\circ}$$

# II закон термодинамики

**Постулат Клаузиуса (1850):**

Невозможен самопроизвольный переход теплоты от холодного тела к горячему.

**Формулировка В. Оствальда:**

Осуществление вечного двигателя второго рода невозможно.

Под вечным двигателем второго рода подразумевают тепловую машину, превращающую всю теплоту в работу, то есть без передачи части ее холодильнику.

Коэффициент полезного действия  $\eta$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1}$$

$Q_1$  - теплота, полученная от источника,

$Q_2$  - теплота, отданная холодильнику,

$Q_1 - Q_2$  - теплота превращенная в работу  $W$ .

# Энтропия

**Энтропия S** - термодинамическая функция показывающая изменение рассеивания энергии при переходе системы из одного состояния в другое .

$$\Delta S \geq \Delta Q/T$$

$$\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$$

знак (>) неравенства (>) относится к необратимым процессам  
знак (=) равенства – к обратимым процессам

**Физический смысл:** Энтропия – мера хаоса, неупорядоченности системы

Энтропия зависит :

1. от температуры:

**Постулат Планка (1912) (III закон термодинамики):**

**При абсолютном нуле энтропия идеального, индивидуального кристаллического вещества равна нулю.**

$$\Delta S_{T \rightarrow 0\text{K}} = 0$$

2. от массы:

Если массу системы увеличить в n раз при данной температуре, элементарное количество теплоты, подводимое к системе, увеличится в n раз.

3. От природы .

Для изолированных систем может являться критерием самопроизвольного протекания процесса ( $\Delta S > 0$ )

$$\Delta S_{\text{х.р.}, 298}^{\circ} = \sum n \cdot S_{298 \text{ прод}}^{\circ} - \sum n \cdot S_{298 \text{ исх.}}^{\circ}$$

## Свободная энергия Гиббса

Энергия Гиббса  $\Delta G$  характеризует работоспособность системы, то есть определяет ту часть энергии, которая в изобарно - изотермическом процессе превращается в работу. Энергия Гиббса зависит от природы веществ - участников реакции, их массы, температуры и давления.

Абсолютное значение потенциала неизвестна, а для расчетов используют изменение потенциала

$$\Delta G = G_2 - G_1$$
$$\Delta G^\circ_{\text{х.р.}, 298} = \sum n \cdot \Delta G^\circ_{\text{f}, 298 \text{ прод}} - \sum n \cdot \Delta G^\circ_{\text{f}, 298 \text{ исх.}}$$

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

кДж/моль

Энергия Гиббса - критерий равновесия и самопроизвольного протекания процесса

$\Delta G = 0$  равновесие

$\Delta G < 0$  самопроизвольный процесс

$\Delta G > 0$  процесс невозможен.

- Реакции, для которых  $\Delta G < 0$  называются **экзергонические**,  $\Delta G > 0$  - **эндергонические**.
- В организме человека протекают и эндергонические реакции, но обязательным условием этого является их сопряжение с экзергоническими реакциями. Это возможно если обе реакции имеют какое-либо общее промежуточное соединение.

Спасибо

за

Внимание!

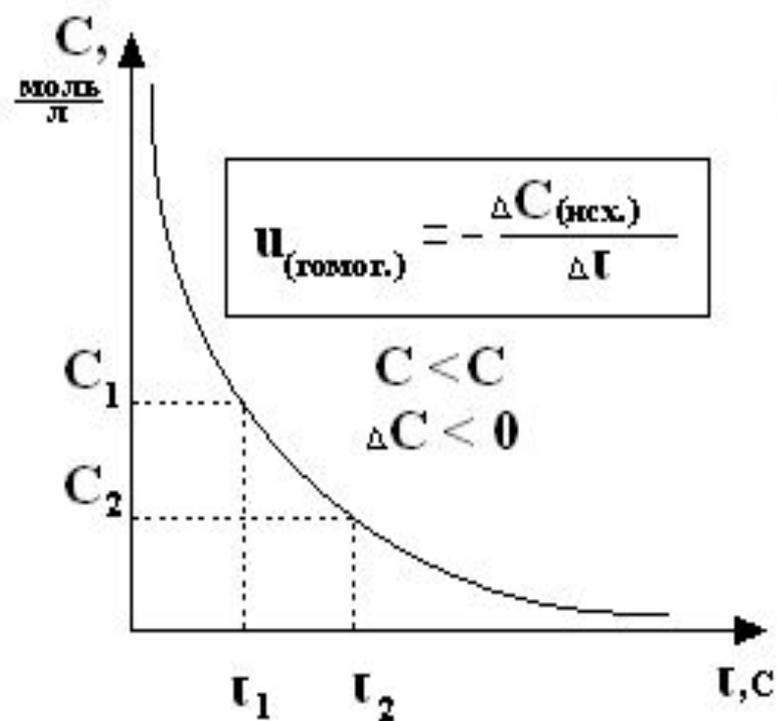
# ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

- Химическая кинетика изучает скорость реакции.
- Скорость гомогенной реакции определяется количеством вещества, вступившего в реакции. Или образовавшегося в результате реакции за единицу времени в единице объема

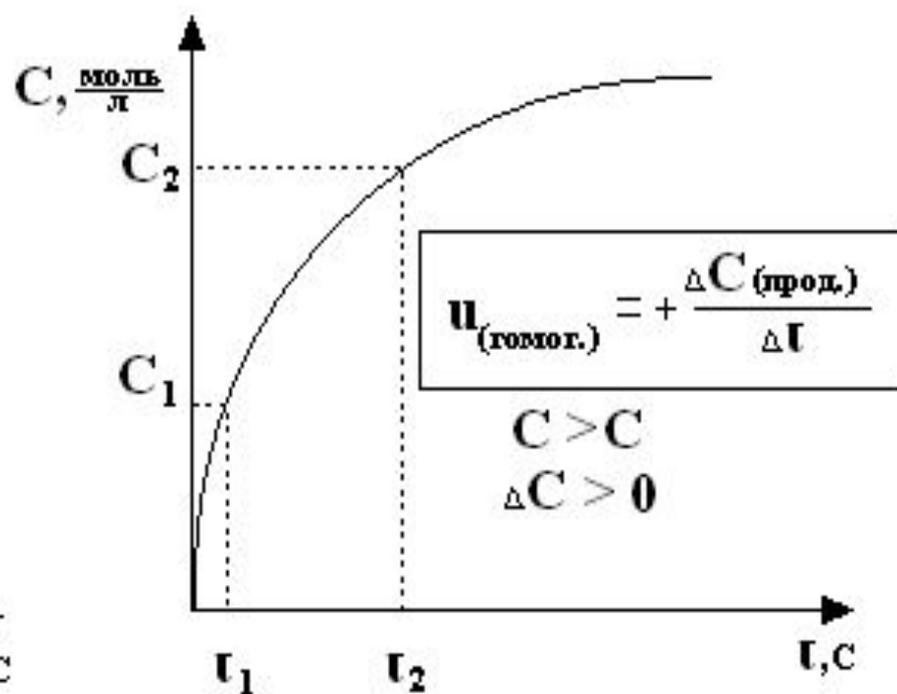
$$v_{(\text{гомог})} = \pm \frac{\Delta v}{V \cdot \Delta \tau}$$

- Скорость гомогенной химической реакции можно определить как изменение молярной концентрации реагента или продукта за единицу времени

$$v_{(\text{гомог})} = \pm \frac{\Delta C_M}{\Delta \tau}$$



Изменение концентрации  
исходных веществ в  
процессе реакции



Изменение концентрации  
продуктов в процессе реакции

## Скорость химической реакции зависит от:

- *Концентрации реагирующих веществ*
- *Температуры*
- *Природы (энергии активации) реагирующих веществ*
- *Давления (реакции с участием газов)*
- *Степени измельчения (реакции, протекающие с участием твердых веществ)*
- Различного рода излучений (видимый свет, ультрафиолетовое и инфракрасное излучения, рентгеновские лучи)
- Наличия катализатора (или ингибитора).

*Скорость химической реакции тем больше, чем меньше энергия активации и чем больше концентрация, давление, температура и степень измельчения реагирующих веществ, а также, когда реакция протекает в присутствии катализатора или под действием какого - либо излучения.*

## ЗДМ - ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС (1867):

При постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам при формулах этих веществ в уравнении реакции

$aA + bB = \text{продукты}$

скорость ее выражается формулой

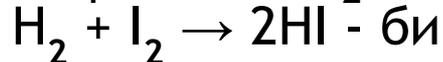
$$V = k[A]^a \cdot [B]^b,$$

где  $[A]$ ,  $[B]$  - концентрации реагирующих веществ,

$a$ ,  $b$  - стехиометрические коэффициенты,

$k$  - константа скорости реакции.

- **Молекулярность** — это минимальное число различных частиц, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия.



- **Порядок реакции** — это сумма показателей степеней в математическом выражении закона действия масс:



$$v = K \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

$n = a + b \dots$  — общий порядок реакции.

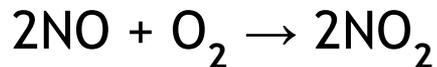
- **Показатель степени при какой-либо одной концентрации определяет порядок реакции по данному компоненту.** Например,  $a$  — показывает порядок реакции по компоненту А и т.д.



- В реакциях **II порядка** скорость :



**Реакция III порядка в газовой фазе** — окисление оксида азота [II]:



**!Д/з:** Уравнения кинетики для р-й 0,1,2 порядка.  
Период полупревращения.

## ПРАВИЛО ВАНТ - ГОФФА (1884):

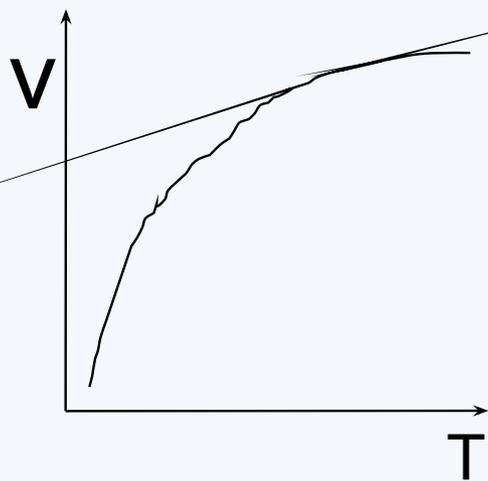
При повышении температуры на каждые  $10^{\circ}$  скорость большинства реакций возрастает в 2 - 4 раза.

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{(t_2-t_1)/10},$$

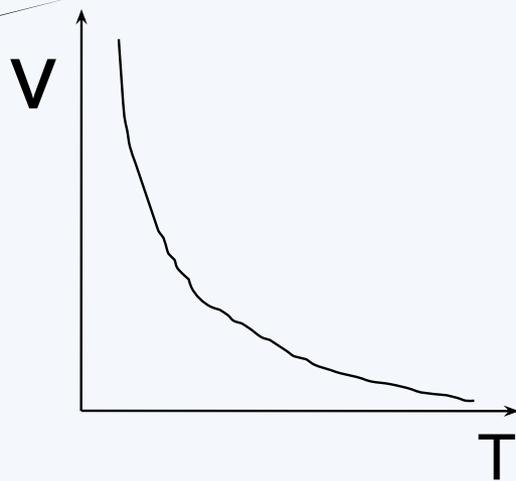
где  $v_{t_1}$  и  $v_{t_2}$  - скорости реакции при температурах  $t_1$  и  $t_2$ ,

$\gamma$  - температурный коэффициент, показывающий во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры на  $10^{\circ}\text{C}$ .

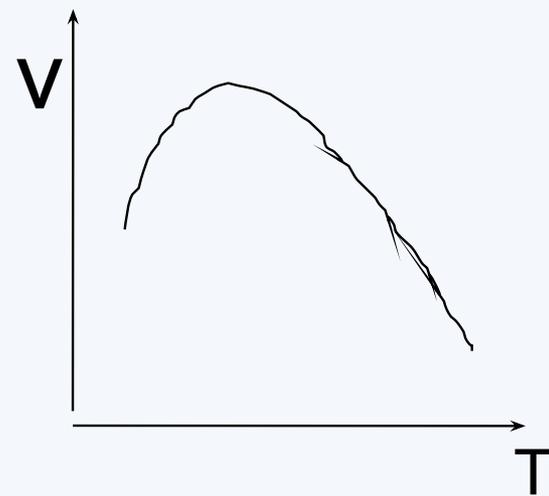
# Зависимость скорости реакции от температуры:



а) нормальная;



б) аномальная;



в) ферментативная

## УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА (1889):

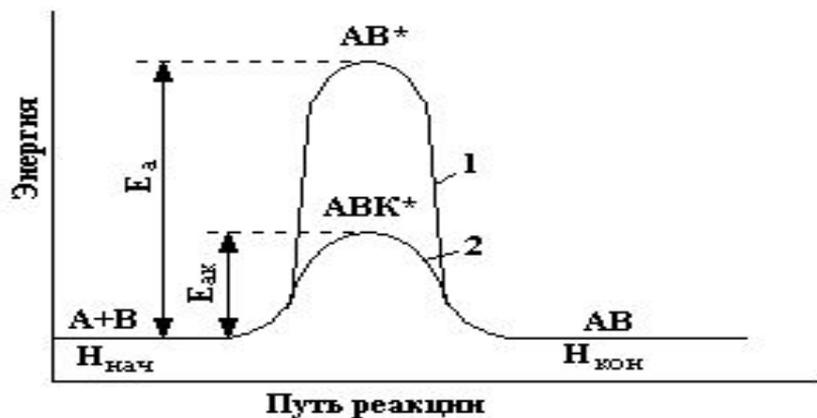
$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

где  $A$  - предэкспоненциальный множитель, постоянный для данной реакции, отражает количественную взаимосвязь между константой скорости реакции  $k$ , температурой  $T$  и энергией активации  $E_a$ ,

$R$  - универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К = 0,082 л·атм/моль·К),

$E_a$  - энергия активации.

**ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ** - минимальная энергия, которой должны обладать сталкивающиеся молекулы, чтобы преодолеть потенциальный барьер, разделяющий исходное и конечное состояние системы.



Энергетическая диаграмма химической реакции

Чем выше энергия активации, тем выше энергетический барьер, который должны преодолеть вступающие во взаимодействие молекулы вещества, тем меньше будет при прочих равных условиях константа скорости и скорость реакции в целом

- **Катализ** – изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов.
- **Катализатор** – вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается.

### Катализатор:

- участвует в реакции, образуя интермедиаты с реагентами
- в результате реакции **НЕ расходуется**
- изменяет путь реакции и тем самым влияет на **энергию активации**
- НЕ влияет на **термодинамические характеристики** катализируемой реакции ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ , константу равновесия)

Основные качества катализаторов:

1) активность, 2) селективность, 3) устойчивость

# Химическое равновесие

Состояние равновесия характерно для обратимых химических реакций.

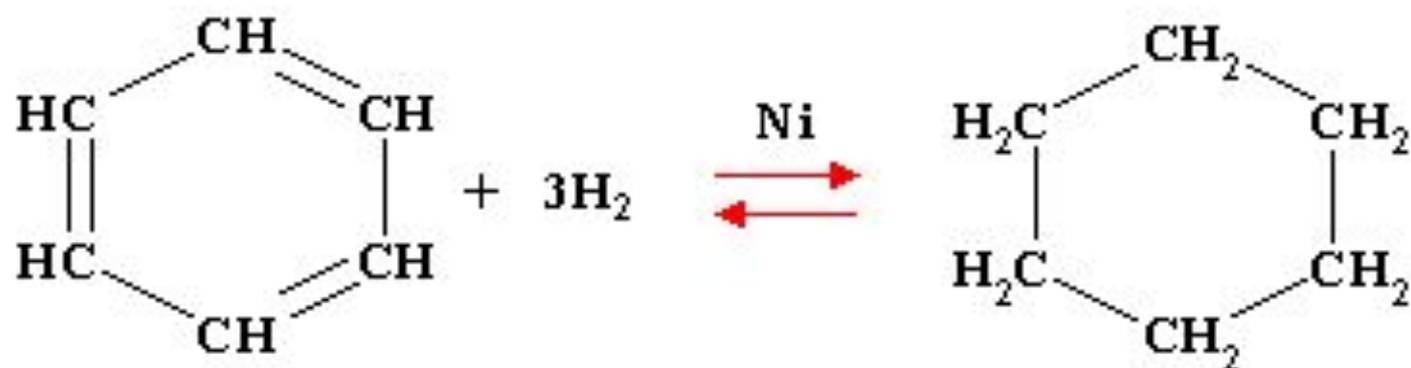
- **Обратимая реакция** - химическая реакция, которая при одних и тех же условиях может идти в прямом и в обратном направлениях.
- **Необратимой** называется реакция, которая идет практически до конца в одном направлении.

### Необратимая реакция



Горение метана

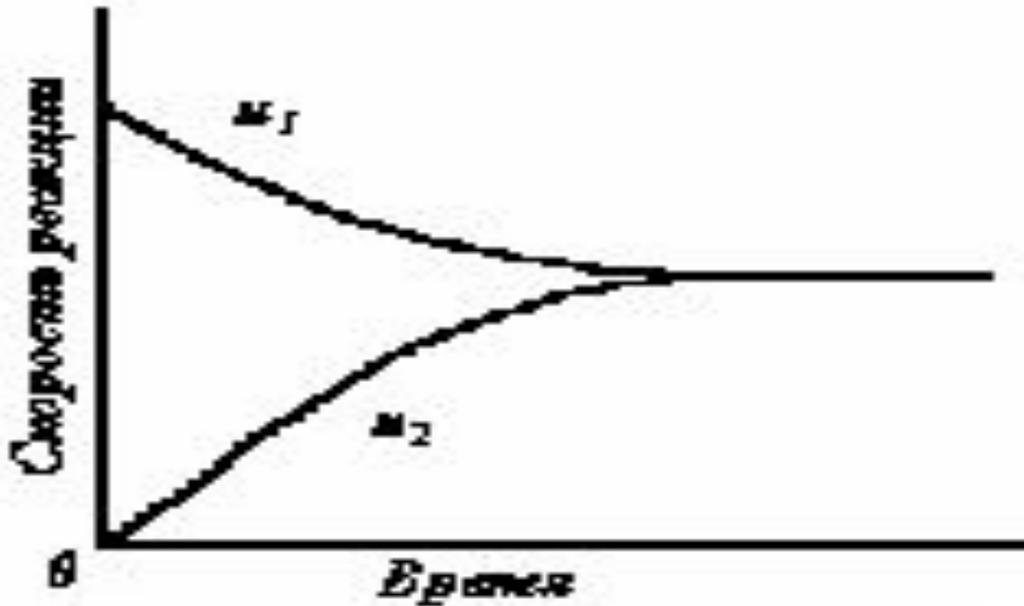
### Обратимая реакция



Бензол

Циклогексан

**Химическое равновесие** - состояние системы, в котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.



Изменение скорости  
взаимодействия  
водорода и иода во  
времени

## Динамический характер химического равновесия

Для обратимой химической реакции типа  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  выражения для скоростей прямой  $V_1$  и обратной  $V_2$  реакций имеют вид:

$$V_1 = k_1[A]^a[B]^b \quad \text{и} \quad V_2 = k_2[C]^c[D]^d,$$

где  $[A], [B], [C], [D]$  - равновесные концентрации веществ А, В, С и D;  $k_1$  и  $k_2$  - коэффициенты пропорциональности, называемые **константами скоростей**.

Из условия равновесия  $V_1 = V_2$  следует:

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

Отсюда получаем выражение для константы равновесия  $K_p$ :

$$K_p = k_1/k_2 = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Чем выше величина  $K_p$ , тем больше в равновесной смеси продуктов прямой реакции.

# Смещение химического равновесия

## Принцип Ле-Шателье

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать какое - либо воздействие, то равновесие смещается в таком направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия или противодействия ему.

<b>Характер воздействия</b>	<b>Направление смещения равновесия</b>
<b>Увеличение концентрации одного из исходных веществ</b>	<b>В сторону образования продуктов реакции</b>
<b>Увеличение концентрации одного из продуктов реакции</b>	<b>В сторону образования исходных веществ</b>
<b>Повышение температуры</b>	<b>В сторону эндотермической реакции</b>
<b>Понижение температуры</b>	<b>В сторону экзотермической реакции</b>
<b>Увеличение давления</b>	<b>В сторону реакции, протекающей с уменьшением объема (с уменьшением числа молей) газов</b>
<b>Уменьшение давления</b>	<b>В сторону реакции, протекающей с увеличением объема (с увеличением числа молей) газов</b>

**Спасибо  
за  
Внимание!**