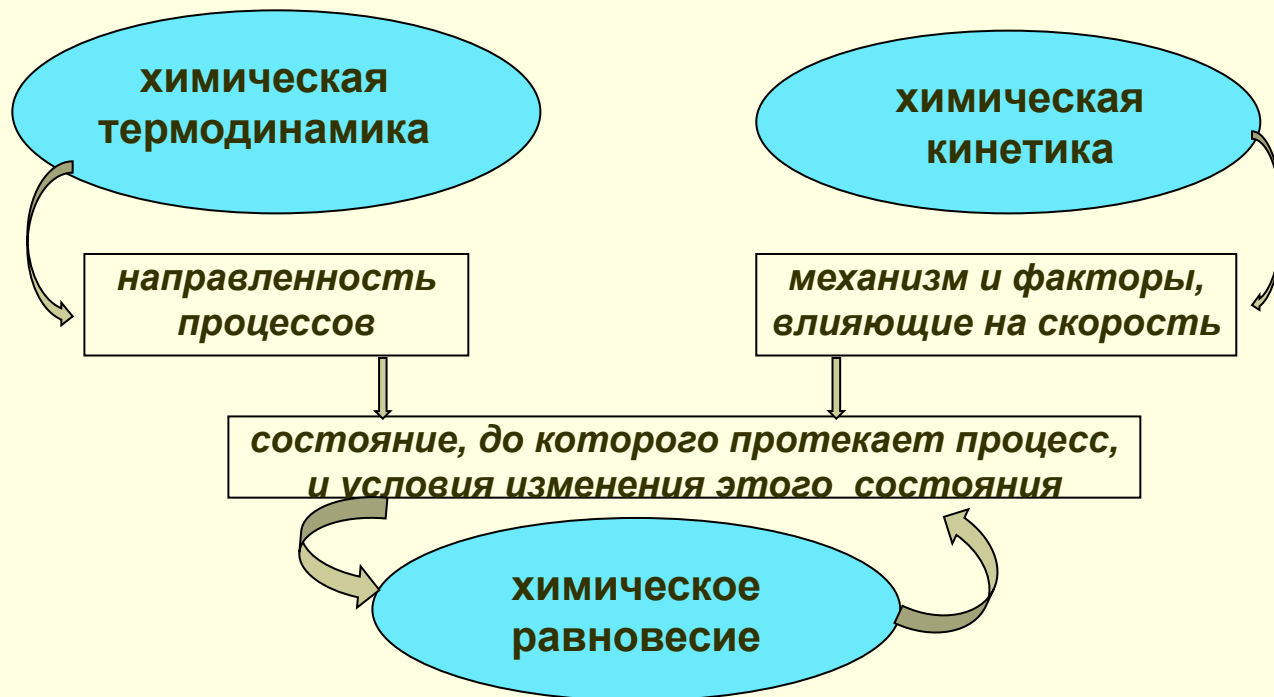
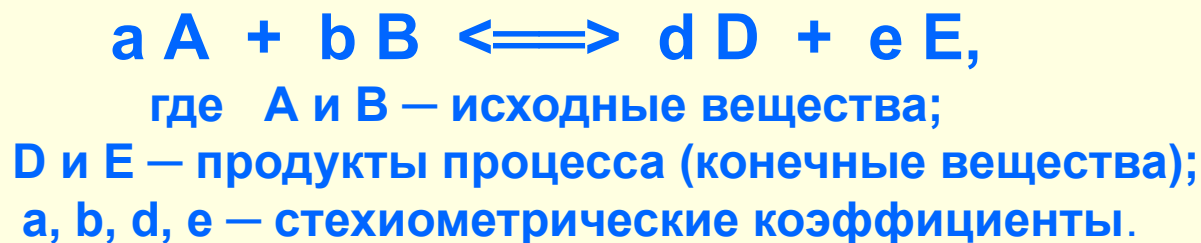

Закономерности протекания химических процессов

Литература

1. Коровин Н.В. Общая химия. — Высш. шк., 2000. 558 с.
2. <https://yadi.sk/d/iK3eIO3kkvvHj>

Взаимосвязи основных закономерностей химических процессов



Термодинамические параметры, характеризующие состояние термодинамической системы

параметры процесса:

T — температура;

P — давление;

v — количество вещества

C — концентрация;

*параметры состояния (*f*):*

U — внутренняя энергия;

H — энтальпия;

S — энтропия;

G — энергия Гиббса.

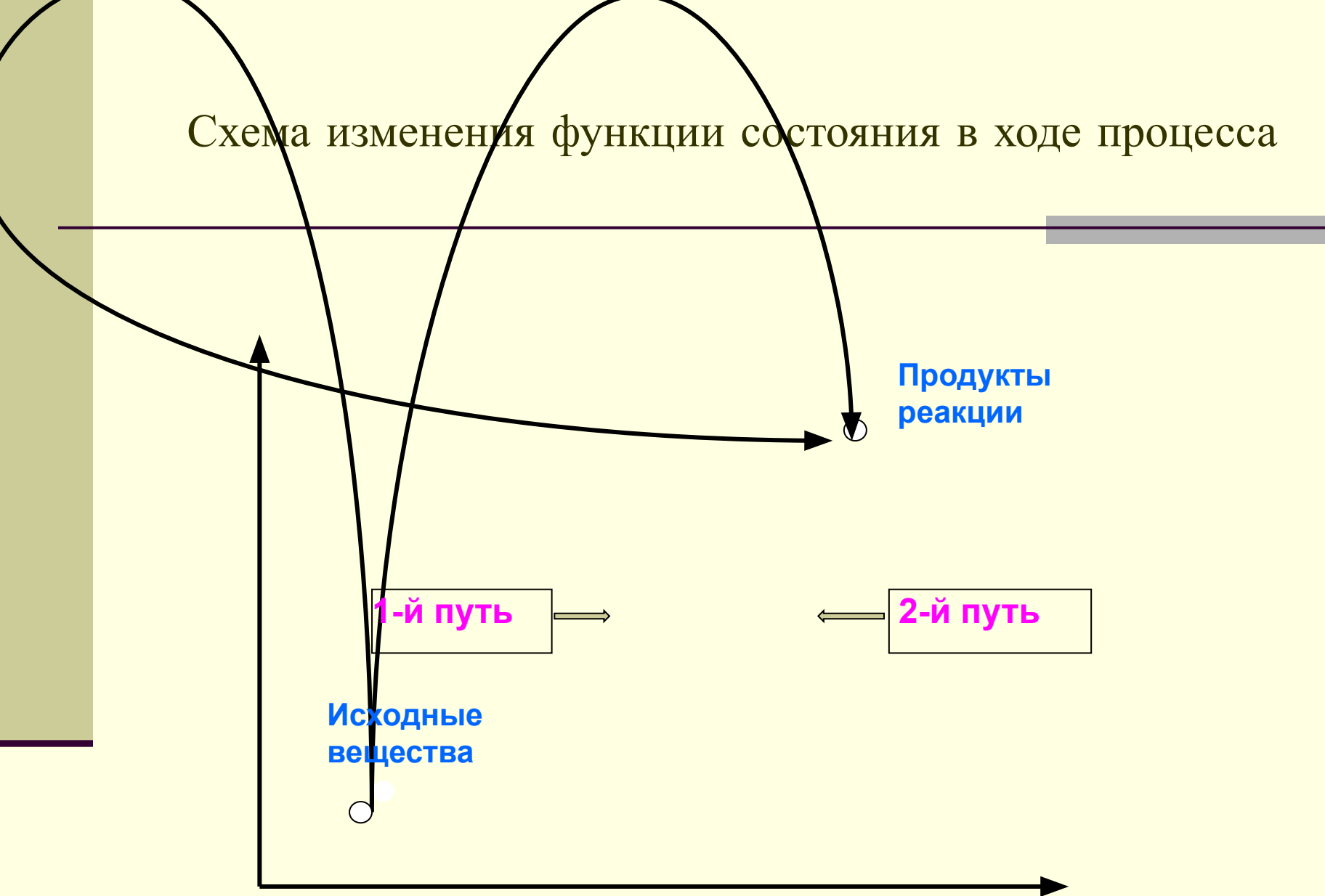
Δf процесса = f продуктов реакции — f исходных веществ

$\Delta U = U$ продуктов реакции — U исходных веществ

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

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

Схема изменения функции состояния в ходе процесса



Энергетика химических процессов

- Коровин Н.В. Общая химия. — М.: Высш. шк., 2000. — 558 с.
§§ 5.1 – 5.2
- Сидоров.В.И. Общая химия. — М.: Издательство АСВ, 2002—
224 с. §§ 5.1 – 5.2

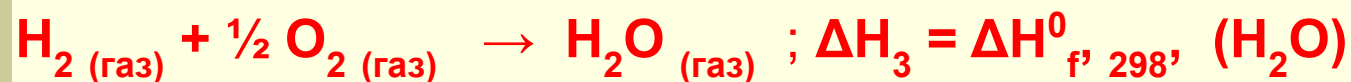
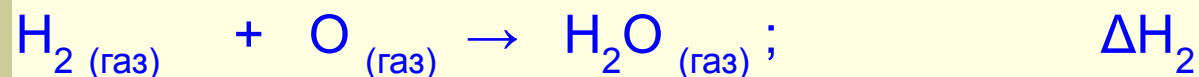
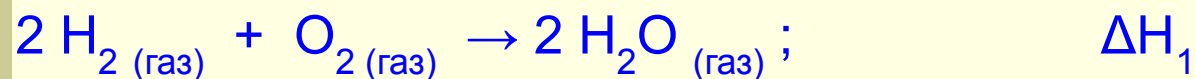
Тепловой эффект химического процесса

Изменение энергии системы при протекании в ней химической реакции и условии, что совершается только работа расширения, называется **тепловым эффектом** химического процесса

Обозначение термодинамических функций в стандартных условиях:

$P=100$ кПа; $T = 298$ К (25 °С); $\nu = 1$ моль
 $\Delta H^0_{f, 298}$ (ΔH^0); S^0_{298} (S^0); $\Delta G^0_{f, 298}$ (ΔG^0)

Стандартная энтальпия образования сложного вещества — энергетический эффект, сопровождающий образование 1 моля сложного вещества из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии



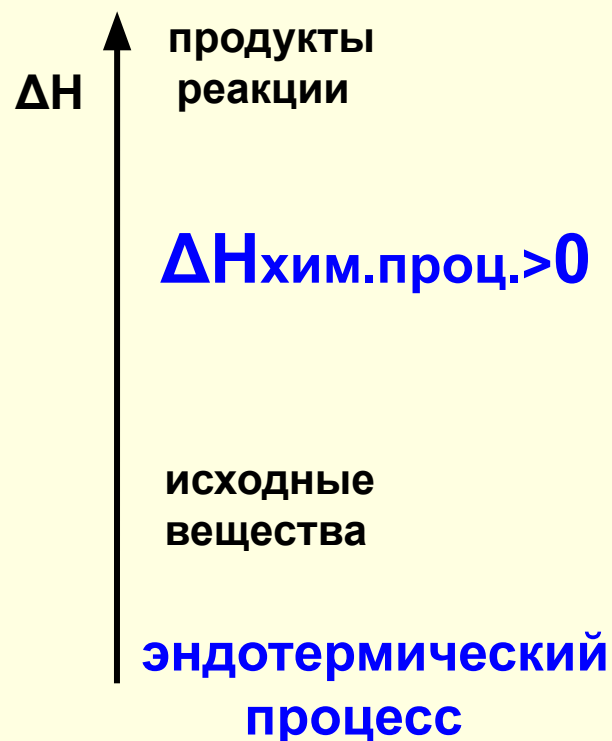
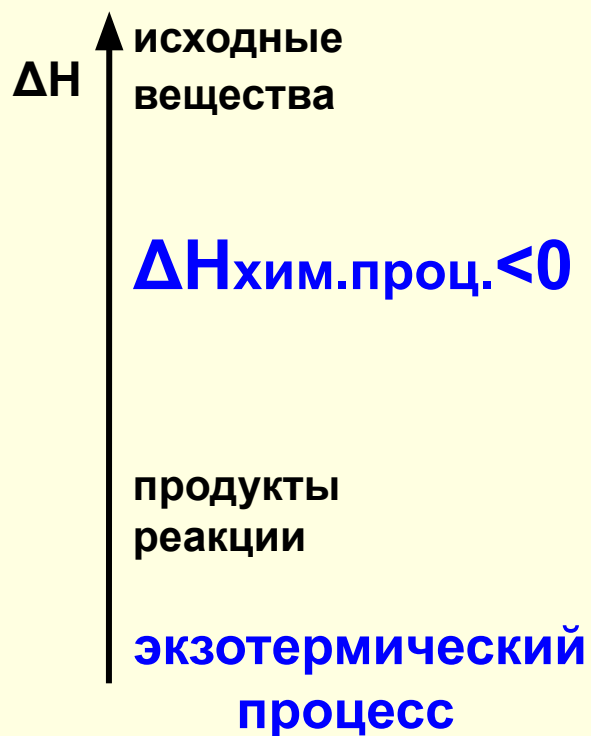
$$\Delta H_{f, 298}^0 (\text{H}_2\text{O жидкой}) = -285,8 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta H_{f, 298}^0 (\text{H}_2\text{O газообразной}) = -241,8 \text{ кДж / моль}$$

Термодинамические величины простых веществ и соединений

Вещество	$\Delta H^0_{f, 298}$, кДж / моль	S^0_{298} , Дж / (моль·К)	$\Delta G^0_{f, 298}$, кДж / моль
O ₂ (газ)	0	205	—
Si (кристалл.)	0	32	—
Al ₂ O ₃ (кристалл.)	— 1675	51	— 1582
CO (газ)	— 110	197	— 138
CO ₂ (газ)	— 393	214	— 394
CaCO ₃ (кристалл.)	— 1206	93	— 1129
CaO (кристалл.)	— 635	40	— 604
CaO·Al ₂ O ₃ (кристалл.) (CaAl ₂ O ₄)	— 2321	—	— 2202
3CaO·Al ₂ O ₃ (кристалл.) (Ca ₃ Al ₂ O ₆)	— 3556	—	— 3376
CaO·SiO ₂ (кристалл.) (CaSiO ₃)	— 1584	—	— 1501
2CaO·SiO ₂ (кристалл.) (Ca ₂ SiO ₄)	— 2500	—	—
H ₂ O (пар)	— 242	189	— 229
H ₂ O (жидк.)	— 286	70	— 237
SO ₂ (газ)	— 297	248	—
SO ₃ (газ)	— 395	186	—
SiO ₂ (кристалл.)	— 911	42	— 857

Изменение энтальпии в экзо- и эндотермическом процессе



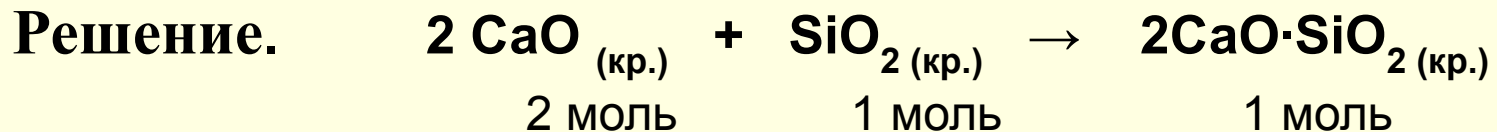
Закон Г.И. Гесса и его следствие

- *Тепловой эффект химических реакций, протекающих при $V, T = \text{const}$ или $P, T = \text{const}$, не зависит от пути протекания процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.*
- *Из закона Гесса следует, что тепловой эффект химического процесса равен разности между суммами энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ.*

$\Delta H_{\text{хим. проц.}} = \sum \nu \cdot \Delta H_{\text{прод. реакции}} - \sum \nu \cdot \Delta H_{\text{исходн. веществ}}$,

где ν — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции

Задача. Вычислить тепловой эффект реакции образования двухкальциевого силиката ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) из соответствующих оксидов.



$$\Delta H^{\circ}_{\text{хим. проц.}} = [1 \text{ моль} \cdot \Delta H^{\circ} (2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)] - [2 \text{ моль} \cdot \Delta H^{\circ}(\text{CaO}) + 1 \text{ моль} \cdot \Delta H^{\circ} (\text{SiO}_2)] =$$

$$= [1 \text{ моль} \cdot (-2500 \text{ кДж/ моль})] - [2 \text{ моль} \cdot (-635 \text{ кДж/ моль}) + 1 \text{ моль} \cdot (-911 \text{ кДж/ моль})] = -319 \text{ кДж}$$

Значения ΔH° взяты из справочной литературы.

Направленность химических процессов

Литература:

Коровин Н.В. Общая химия. — М.: Высш. шк., 2000. — 558 с.

§§ 5.3 – 5.4

Сидоров В.И. Общая химия. — М.: Издательство АСВ, 2002 —
224 с. § 5.3

Критерии самопроизвольного протекания процесса

**Направление
саморпроизвольного
протекания процесса**

Изолированные системы

увеличение энтропии

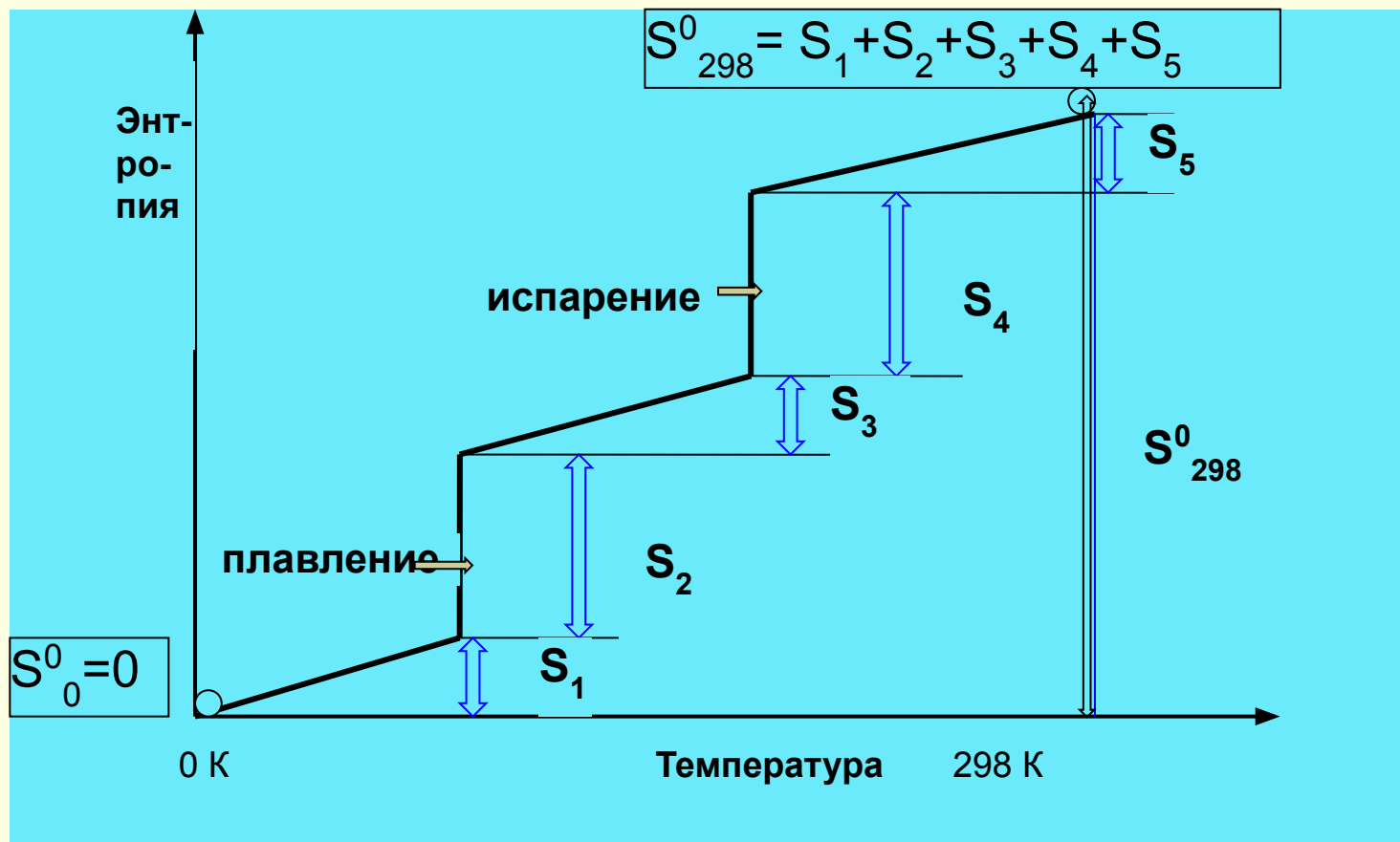
$$\Delta S_{\text{хим. проц.}} > 0$$

Неизолированные системы

уменьшение энергии Гиббса

$$\Delta G_{\text{хим. проц.}} < 0$$

Схема расчёта стандартного значения энтропии



Формулы для расчёта энтропии и энергии Гиббса

$$\Delta S_{\text{хим. процесса}} = \sum \nu \cdot S_{\text{прод. реакц.}} - \sum \nu \cdot S_{\text{исходн. веществ}}$$

$$\Delta G_{\text{хим. процесса}} = \Delta H_{\text{хим. процесса}} - T \cdot \Delta S_{\text{хим. процесса}}$$

$$\Delta G_{\text{хим. процесса}} = \sum \nu \cdot \Delta G_{\text{прод. реакции}} - \sum \nu \cdot \Delta G_{\text{исходн. веществ}}$$

Химическая кинетика

Литература:

Коровин Н.В. Общая химия. — М.: Высш. шк., 2000. — 558 с.

§§ 7.1 – 7.3

Сидоров В.И. Общая химия. — М.: Издательство АСВ,
2002.

— 224 с. §§ 6.1 – 6.3

Скорость химической реакции равна изменению количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства

Гомогенная реакция

$$v_{\text{гомоген.}} = \pm (\Delta c) : (\Delta \tau),$$

моль/л

где Δc — изменение концентрации исходного вещества или продукта реакции за промежуток времени $\Delta \tau$

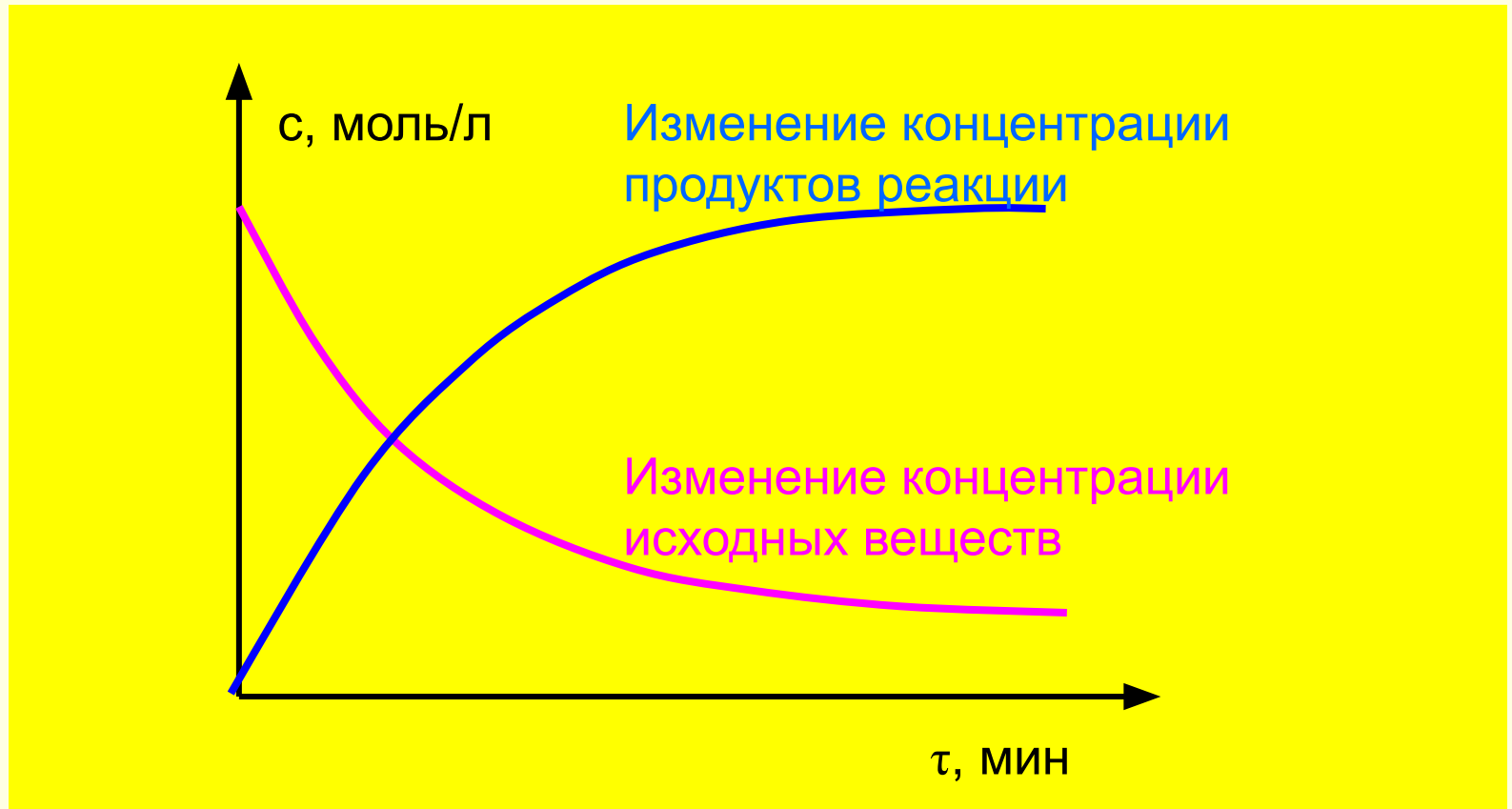
Гетерогенная реакция

$$v_{\text{гетер.}} = \pm (\Delta \nu) : (S \cdot \tau),$$

моль/(м² · мин)

где $\Delta \nu$ — изменение количества вещества;
 S — площадь поверхности;
 τ — время протекания реакции

Схема изменения концентрации реагентов в ходе реакции



Методы управления скоростью реакции

- природа реагирующих веществ;
- температура;
- концентрация реагирующих веществ;
- давление (если в реакции участвуют газы);
- присутствие катализатора;
- для гетерогенных процессов — величина поверхности раздела фаз.

Влияние концентрации реагирующих веществ

Скорость необратимой реакции



$$v = k \cdot (c_A)^p \cdot (c_B)^q,$$

где k — константа скорости реакции;

c_A, c_B — концентрации реагирующих веществ A и B;

p, q — порядок реакции соответственно по веществу A и B.

Закон действующих масс для химической КИНЕТИКИ

При постоянной температуре скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Кинетическое уравнение реакции:

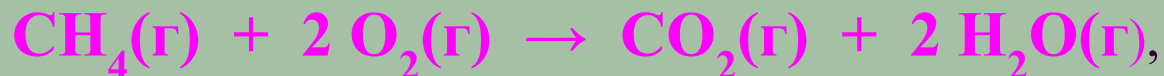
$$v = k \cdot (c_A)^a \cdot (c_B)^b,$$

где k – константа скорости реакции;

c_A, c_B – концентрации реагирующих веществ A и B;

a, b – коэффициенты в уравнении реакции

Задача. Как изменится скорость сгорания метана



если концентрацию кислорода увеличить в три раза?

Решение. Кинетическое уравнение реакции:

$$v = k \cdot \{c(\text{CH}_4)\} \cdot \{c(\text{O}_2)\}^2$$

При увеличении концентрации кислорода в три раза:

$$\begin{aligned} v' &= k \cdot \{c(\text{CH}_4)\} \cdot \{3 c(\text{O}_2)\}^2 = \\ &= k \cdot \{c(\text{CH}_4)\} \cdot 9 \{c(\text{O}_2)\}^2 \end{aligned}$$

$$(v') : (v) = 9.$$

Скорость химической реакции увеличится в 9 раз.

В кинетические уравнения *гетерогенных* процессов включаются концентрации только *жидких и газообразных* веществ, т.к. концентрации твёрдых компонентов приняты равными единице



кинетическое уравнение :

$$v = k \cdot [c(\text{H}_2\text{SO}_4)].$$

Правило Вант-Гоффа

При изменении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции изменяется в (2-4) раза

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где v_{t_1} и v_{t_2} – скорость реакции при температурах t_1 и t_2 ;
 γ – температурный коэффициент скорости реакции, показывающий во сколько раз изменяется скорость реакции при изменении температуры на каждые 10°

Уравнение Аррениуса

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT},$$

где k — константа скорости реакции;

$\ln A$ — постоянная;

E_a — энергия активации;

R — универсальная газовая постоянная;

T — температура.

Зависимость константы скорости химической реакции от температуры

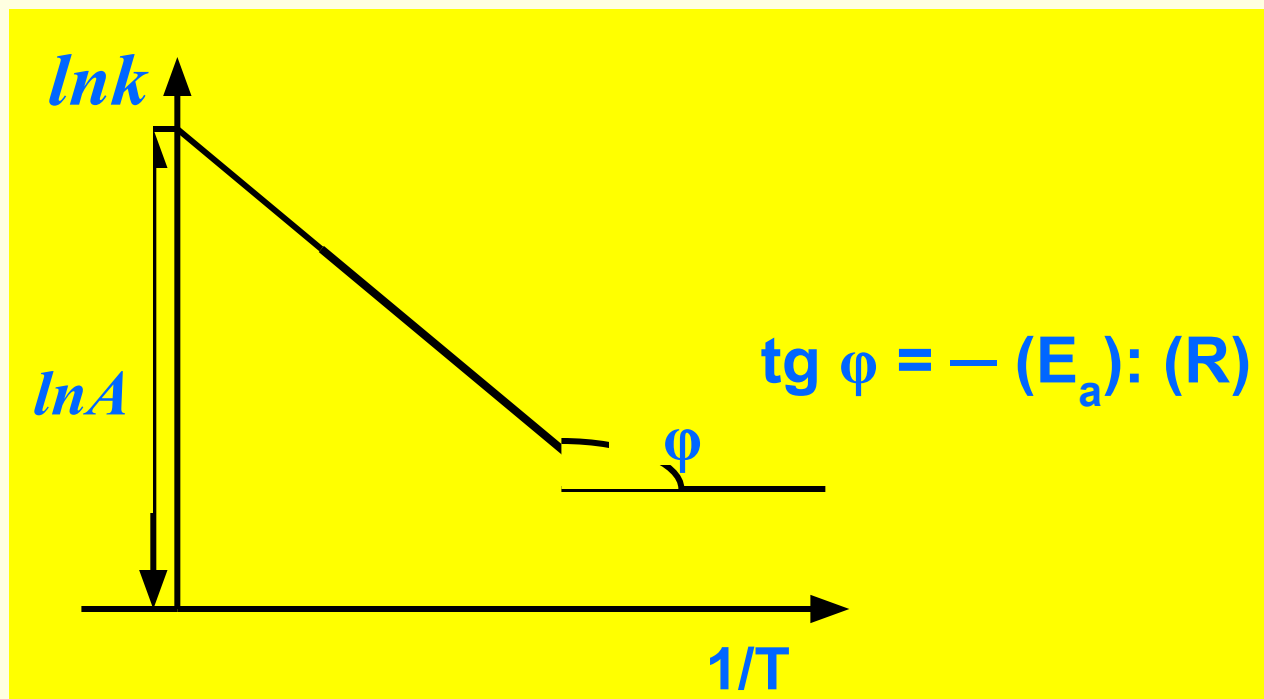
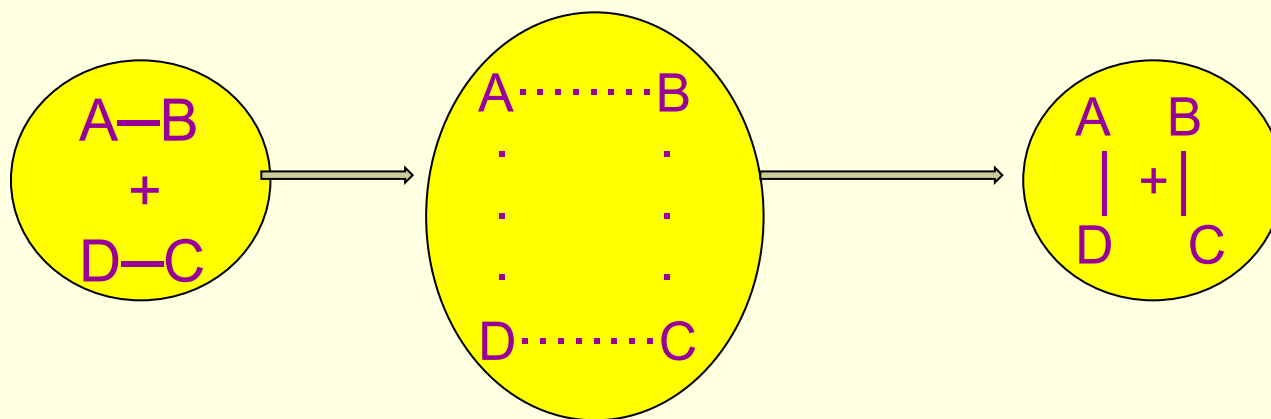
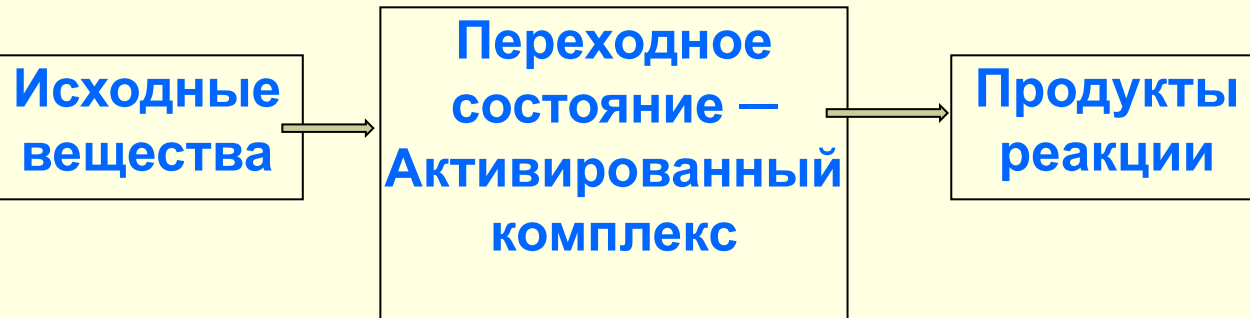
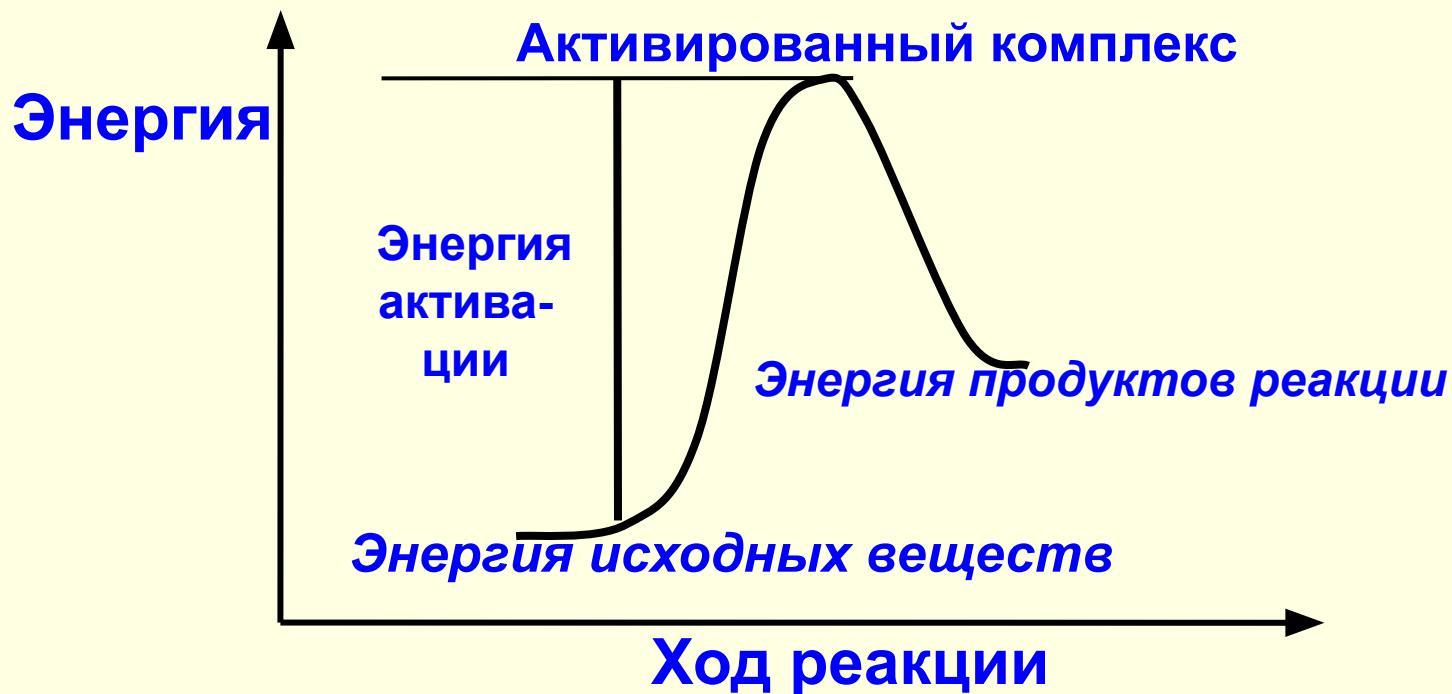


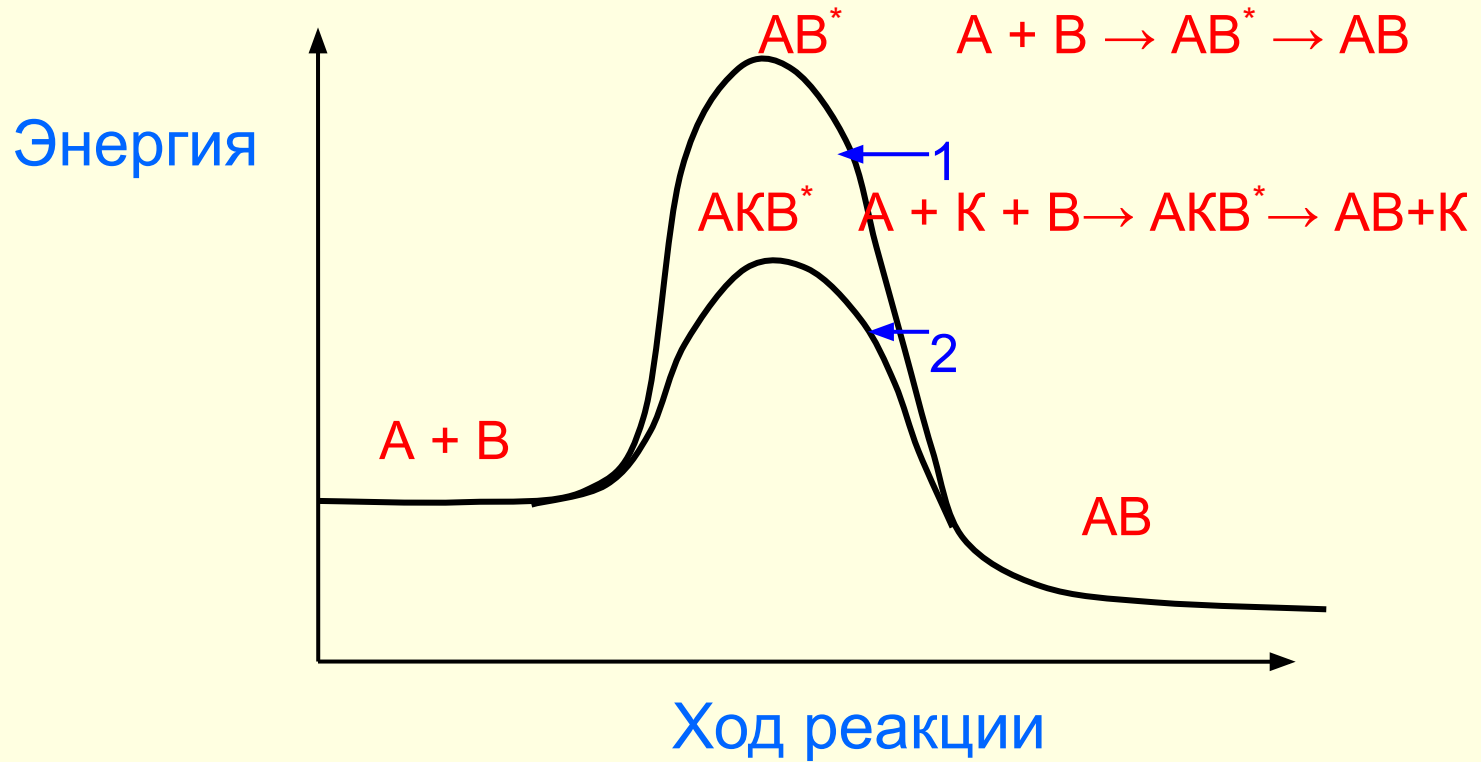
Схема хода реакции



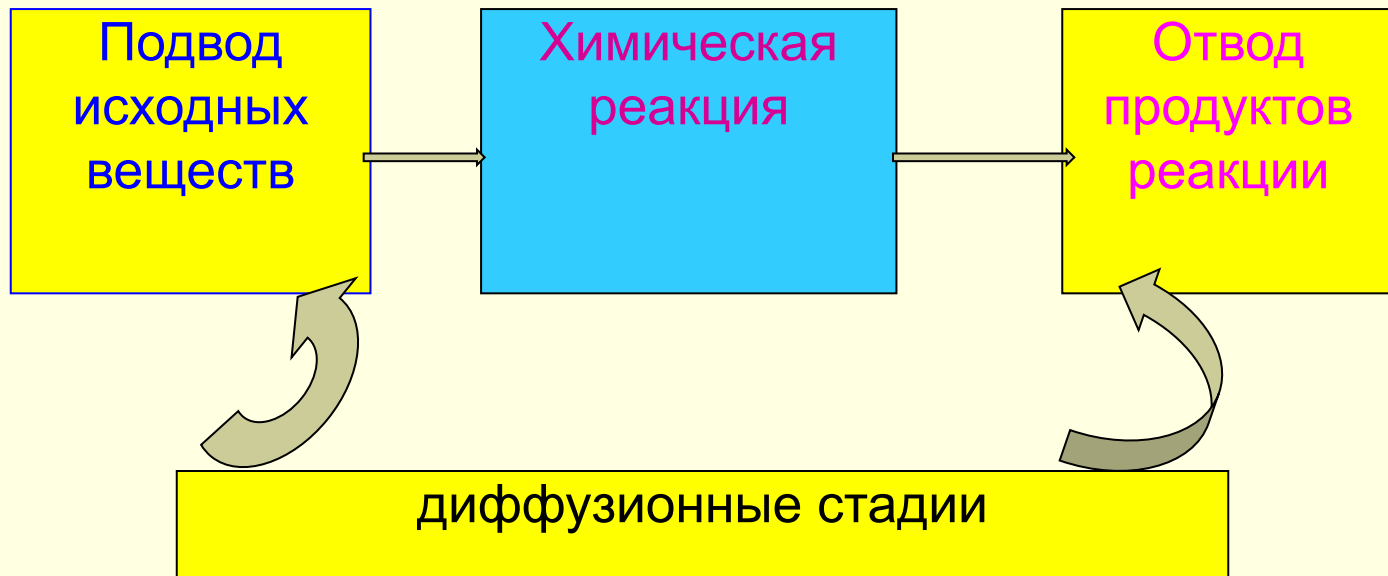
Энергетическая диаграмма реакции



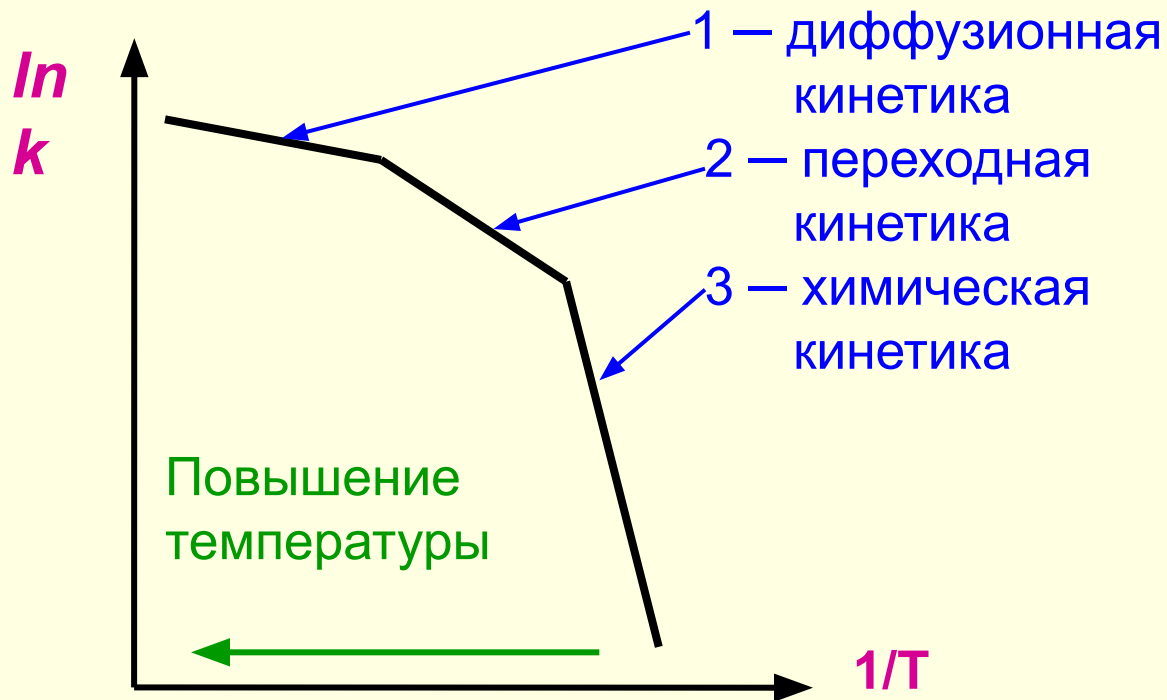
Энергетическая диаграмма некаталитической (1)
и каталитической (2) реакции



Стадии гетерогенного процесса



Зависимость характера кинетики химического процесса от температуры



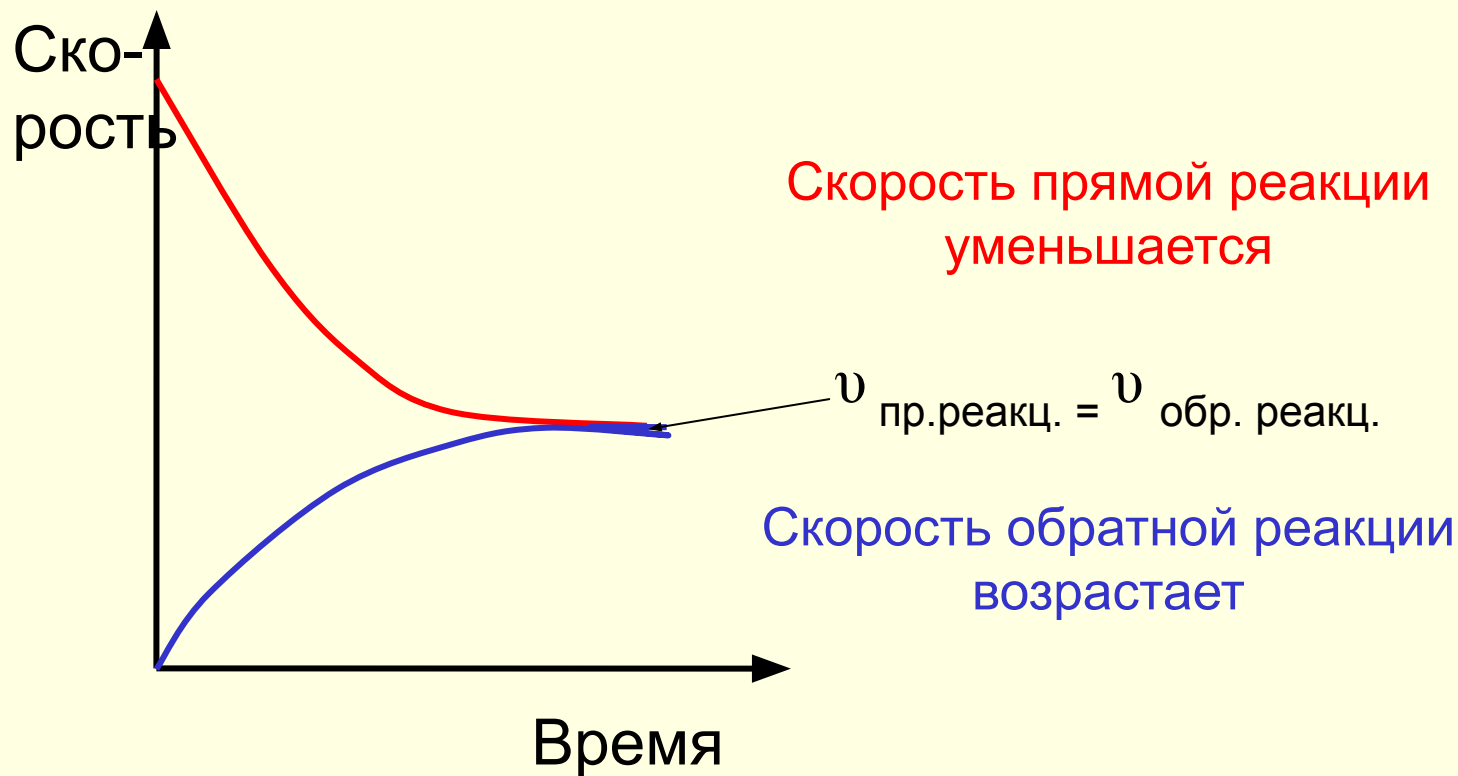
Химическое равновесие

Литература:

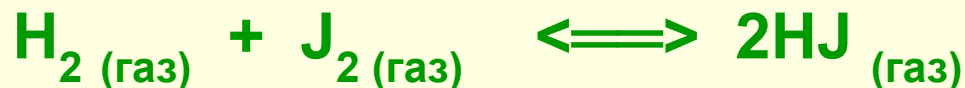
Коровин Н.В. Общая химия. — М.: Высш. шк., 2000. — 558 с.
§ 5.5

Сидоров.В.И. Общая химия. — М.: Издательство АСВ, 2002.
— 224 с. §§ 6.5 – 6.6

Схема механизма установления химического равновесия



Вывод выражения закона действующих масс (константы химического равновесия)



У прямой реакции = **К** прямой реакции · с(H₂) · с(J₂)

У обратной реакции = **К** обратной реакции · с(HJ)²

К прямой реакции · [H₂] · [J₂] = **К** обратной реакции · [HJ]²

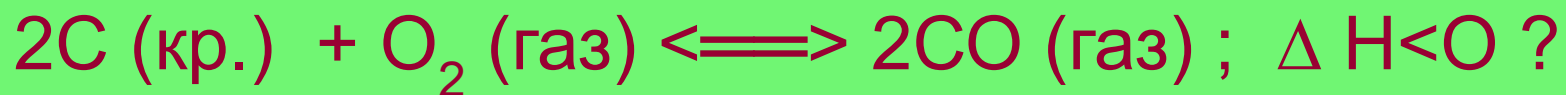
$$K = \frac{k_{\text{пр. реакц.}}}{k_{\text{обр. реакц.}}} = \frac{[\text{HJ}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{J}_2]},$$

Смещение равновесия. Принцип Ле Шателье

Переход системы из одного состояния равновесия в другое под влиянием изменения параметров процесса называется *смещением химического равновесия*

Принцип Ле-Шателье
Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, воздействовать внешним фактором, то система отвечает противодействием, которое стремится уменьшить произведённое воздействие

Каким изменением внешних условий
можно повысить полноту сгорания угля?



Прямой процесс



в ходе процесса: $C_{\text{исходн.}} \downarrow, T \uparrow, P \uparrow$
для смещения равновесия:

$C_{\text{исходн.}} \uparrow, T \downarrow, P \downarrow$

Изменение параметров процесса для смещения химического равновесия

Параметр процесса	Изменение в ходе процесса	Внешнее воздействие
Температура	повышается ($\Delta H < 0$)	понижить
Давление	повышается (увеличивается число моль газообразных веществ)	уменьшить
Концентрация	понижается (расходуется на течение процесса)	Увеличить (ввести дополнительное количество)

Связь между константой равновесия и энергией Гиббса

$$\Delta G_{\text{хим. проц.}} = - \nu R T \times \ln K_{\text{р хим. проц.}},$$

где ν – количество вещества, моль;
 ΔG – значение энергии Гиббса, кДж, при T , К;
 R – универсальная газовая постоянная,
равная $8,31 \times 10^{-3}$ кДж/(моль \times К);
 $K_{\text{р}}$ – константа химического равновесия.