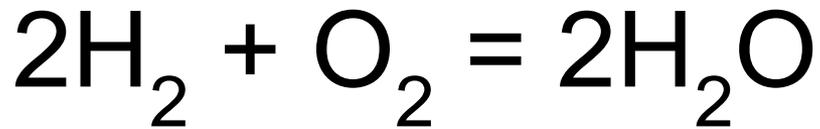


Начала химической термодинамики

Х.Т. – раздел химии, изучающий **энергетику** химических и фазовых превращений, **направление** протекания процессов в физико-химических системах, химические и фазовые **равновесия**

Возможность протекания процесса – **термодинамика**



По т/д расчетам – возможна при любых Т (ниже 5000К) и давлении, близком к атмосферному

В реальности смесь газов не взаимодействует, пока нет Кт (Pt)

Скорость протекания процесса - **кинетика**

Т/д базируется на экспериментальных закономерностях (**Начала т/д**)

Изучаемый объект – границы реальные (*сосуд*) или умозрительные

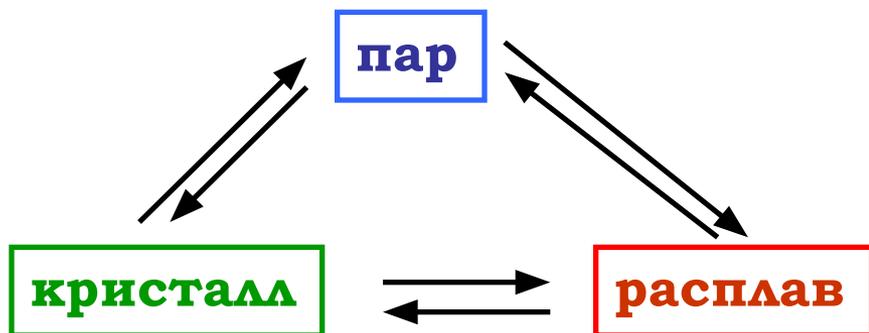


Т/д система – совокупность тел, способных обмениваться друг с другом веществом и энергией, и по-разному взаимодействующих с окружающей средой



Фаза

- отдельная часть системы, отделенная от других ее частей хотя бы одной поверхностью раздела



Фаза может быть механически отделена от других фаз системы

Если реагирующие вещества находятся в одной фазе
– система **гомогенная**

*Если реагирующие вещества находятся в разных фазах, и имеется хотя бы одна граница раздела – система **гетерогенная***

Состояние системы оценивается ее **параметрами**

микроскопические
(на уровне атомов, молекул)

макроскопические
(на уровне всей системы)

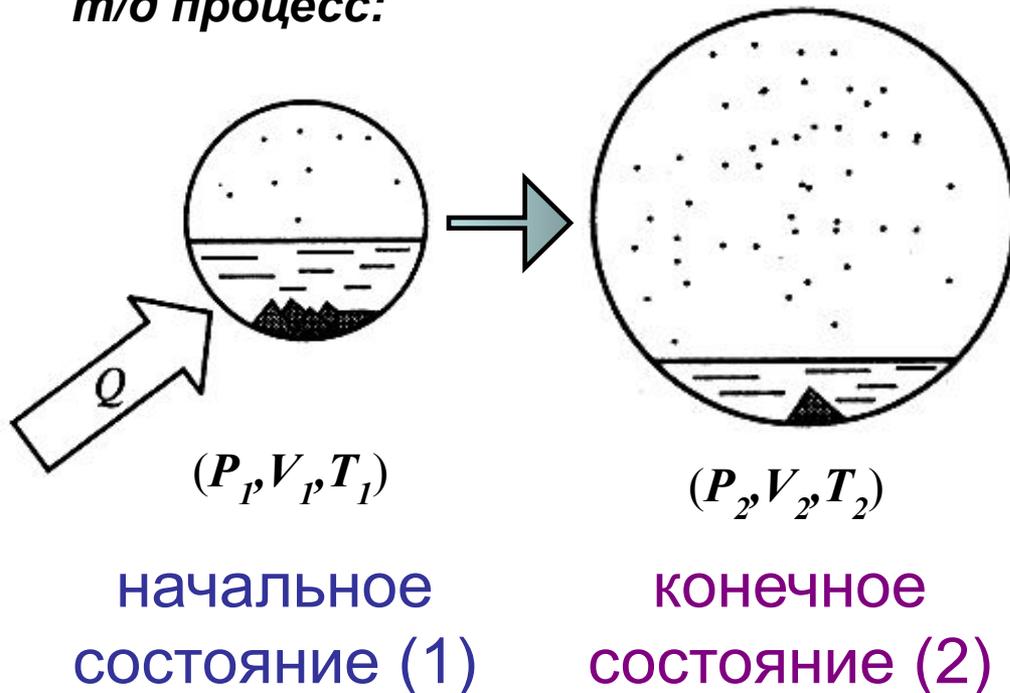
макроскопическому состоянию соответствует множество микроскопических

термодинамические параметры

Интенсивные П.: величина не зависит от количества вещества
(T, P, C_M)

Экстенсивные П.: величина зависит от количества вещества
(m, V)

m/d процесс:



Состояние системы -
набор параметров (P, V, T)

Процесс - изменение
состояния системы

изохорный ($V = \text{const}$)
изобарный ($P = \text{const}$)
изотермический ($T = \text{const}$)
адиабатный ($Q = \text{const}$)

Обратимость и равновесие

Признаки равновесия -

- бесконечно малая разность сил действия и противодействия (и вызванное этим бесконечно медленное течение процесса)
- абсолютные значения работ прямого и обратного процессов равны
- изменение внешней силы на бесконечно малую величину изменяет направление процесса
- пути прямого и обратного процесса совпадают



a

устойчивое



б

безразличное



в

неустойчивое

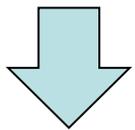
Обратимыми процессами называют процессы перехода системы из одного равновесного состояния в другое, которые можно провести в обратном направлении через ту же последовательность промежуточных равновесных состояний. При этом сама система и окружающие тела возвращаются к исходному состоянию (*более общее определение*).

При проведении процесса считаем, что каждое небольшое изменение параметров сопровождается установлением т/д равновесия, так что процесс можно считать **«почти» равновесным**

К таким **квазистационарным** процессам можно применять формулы, выведенные для **равновесных** процессов.

Они **обратимы** (можно вернуться в начальное состояние тем же путем)

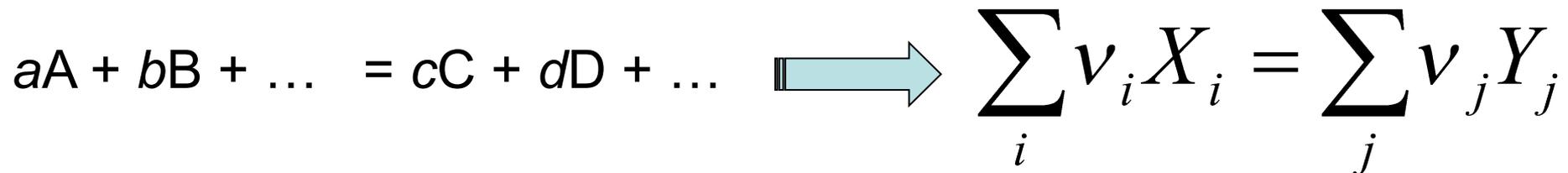
(P_1, V_1, T_1)



(P_2, V_2, T_2)

Функция состояния (Ф.с.) - такое свойство системы, которое определяется только начальным и конечным состояниями системы, т.е. не зависит от пути процесса.

представим химическую реакцию в виде:

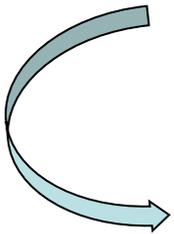


тогда для любой Ф.с. (Z) ее изменение рассчитывают по однотипной формуле:

$$\Delta Z = \sum_j \nu_j Z_j - \sum_i \nu_i Z_i$$

В химических реакциях часто выделяется или поглощается теплота

В физических процессах: плавление требует подвода теплоты извне, конденсация пара сопровождается выделением теплоты



значит эти вещества еще ДО протекания процесса (реакции) обладали определенным ЗАПАСОМ ТЕПЛОТЫ, и выделили часть ее, или пополнили запас

U – внутренняя энергия

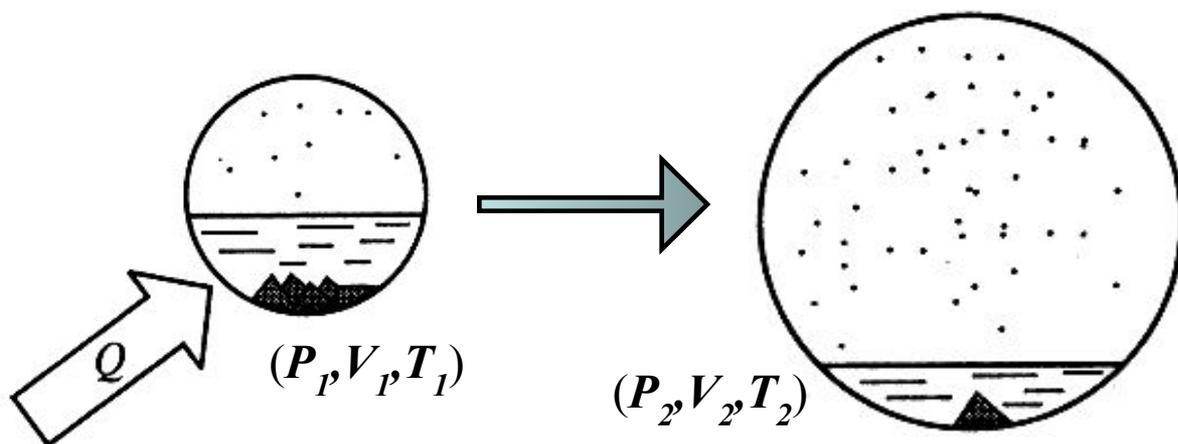
- суммарный запас $E_{\text{кин}}$ молекул, атомов, элем. частиц системы и $E_{\text{взаим}}$ между ними
(м. определить только изменение U)

U зависит от:

1. природы в-в
2. массы
3. параметров состояния системы

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

- функция состояния (т.е. не зависит от пути процесса)



На что израсходовалась подведенная теплота Q в указанном примере?

1. Изменение внутренней энергии:
 $U_2 - U_1 = \Delta U$

1. работа расширения пара: $A = P \cdot \Delta V$

2. работа растяжения (стенки сосуда): W

3. работа перераспределения масс веществ: E

$$Q = \Delta U + A + W + E$$

- выражение **первого начала термодинамики**:

Теплота, сообщаемая системе извне, расходуется на **увеличение внутренней энергии** и на **работу**, совершаемую системой

- Иная формулировка закона сохранения энергии

(!) Невозможно построить вечный двигатель первого рода (*перпетуум мобиле*)

Q и A – не являются функциями состояния (зависят от пути)

часто записывают:

$$\Delta U = Q - A_{\text{расш}} - W$$

← др. виды работ
(часто рассматривают только $A_{\text{расш}}$)

Если производится только работа расширения ($P = \text{const}$),
можно записать:

← **изобарный процесс**

Термохимия

- раздел химической т/д, изучающий теплоты химических реакций

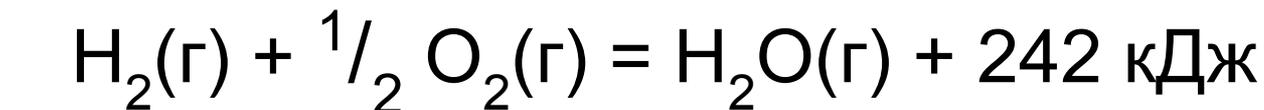
термохимические уравнения

- агрегатное состояние (!)

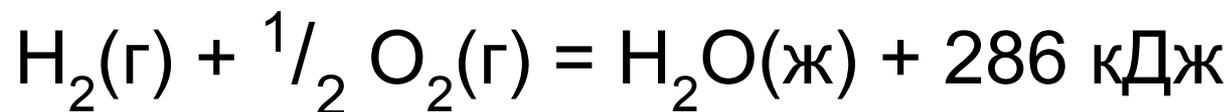
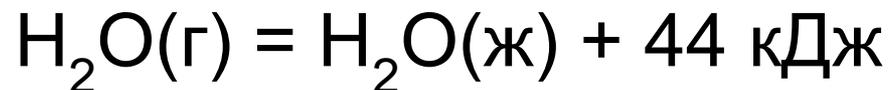
- тепловой эффект как продукт взаимодействия

Энтальпия образования воды $\Delta H = - 242$ кДж

Рассмотрим:



+



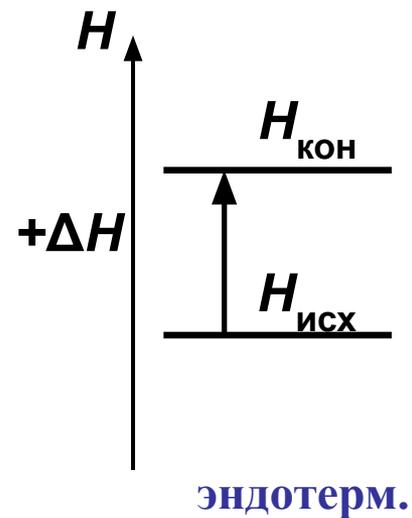
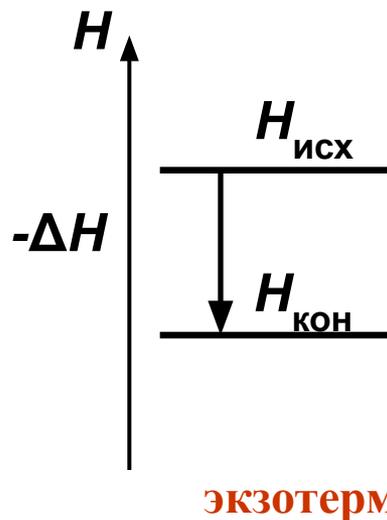
процесс

экзотермический
 $Q > 0, \Delta H < 0$

эндотермический
 $Q < 0, \Delta H > 0$

В дальнейшем пользуемся термодинамической системой знаков

При проведении реакции в изобарных условиях тепловой эффект реакции определяется изменением энтальпии ($Q_p = \Delta H$), то есть разницей энтальпий конечного и исходного состояний.



$$\Delta H \text{ реакции образования} = -\Delta H \text{ реакции разложения}$$

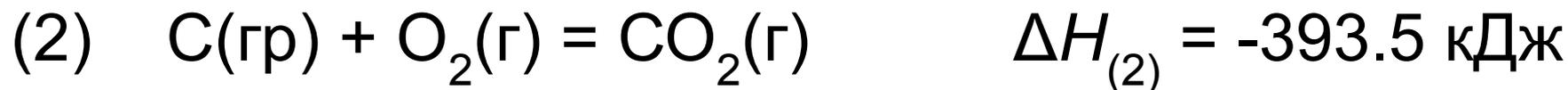
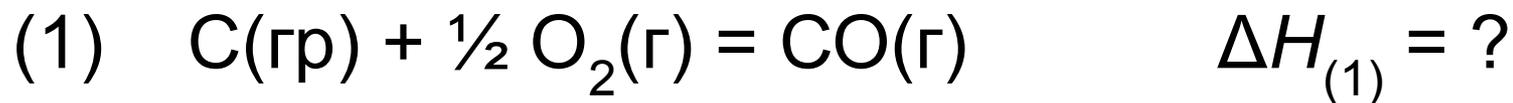
Теплота, выделяющаяся при образовании вещества, равна теплоте, поглощаемой при разложении такого же его количества на исходные составные части

(Закон Лавуазье-Лапласа, I закон термохимии)
-частный случай закона сохранения материи и энергии

Тепловые эффекты можно рассчитывать!

Закон Гесса (II закон термохимии – также частный случай закона сохранения материи и энергии):

Тепловой эффект химической реакции **не зависит** от промежуточных стадий реакции (**пути протекания процесса**), а определяется только **состоянием** исходных веществ и продуктов реакции.



$$\Delta H_{(1)} = \Delta H_{(2)} - \Delta H_{(3)} = -110.5 \text{ кДж}$$

Заметим, что:

$$\Delta H_{(3)} = \Delta H_{(2)} - \Delta H_{(1)}$$



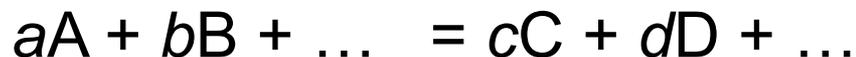
$\Delta H_{(1)}$ – энтальпия образования CO (г)

$\Delta H_{(2)}$ – энтальпия образования CO₂ (г)



Следствие из закона Гесса

для реакции



справедливо:

$$\Delta_r H^0 = \sum_j \nu_j \Delta_f H_j^0 - \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0$$

«стандартное состояние»

$T = 298.15\text{K}$,

$P = 1 \text{ атм}$

$C_M = 1 \text{ моль/л}$

$\nu_j = c, d, \dots$

продукты

$\nu_i = a, b, \dots$

исходные

$\Delta_f H_k^0$

- стандартная энтальпия образования “k”-го вещества из простых веществ

Стандартная энтальпия образования **простых веществ**
принята равной **нулю**

Хлор – газообразный, Cl_2

Бром – жидкость, Br_2

Иод – кристаллический, I_2

Сера – твердое вещество, ромбическая модификация

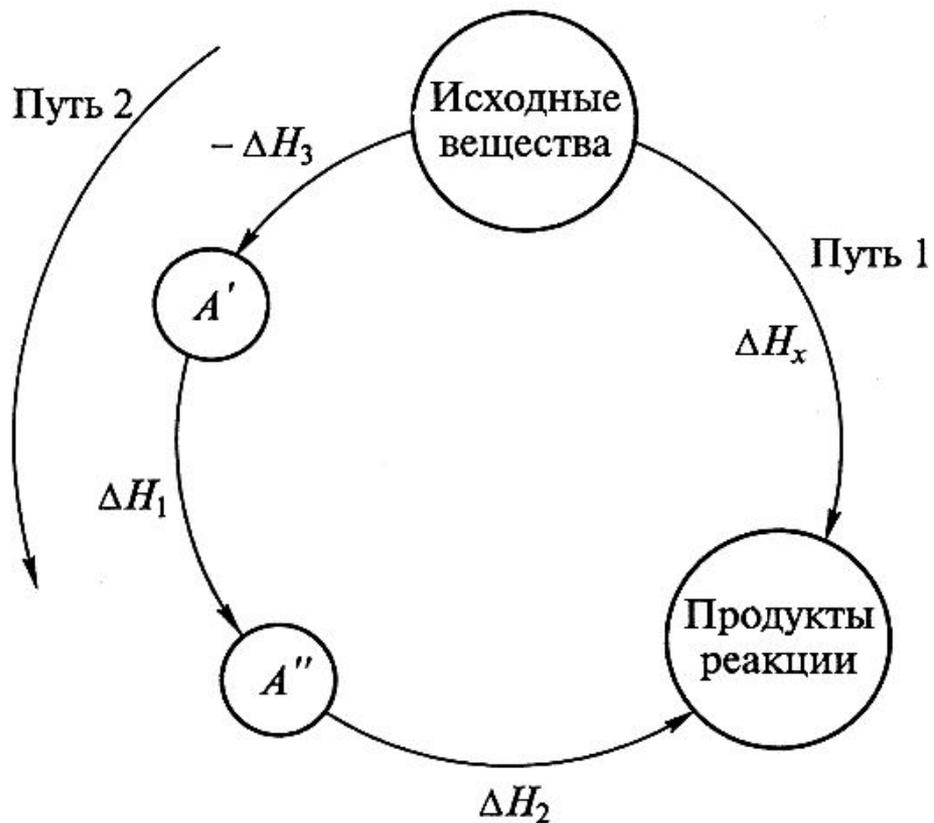
Фосфор – твердое вещество, белый

Углерод – графит

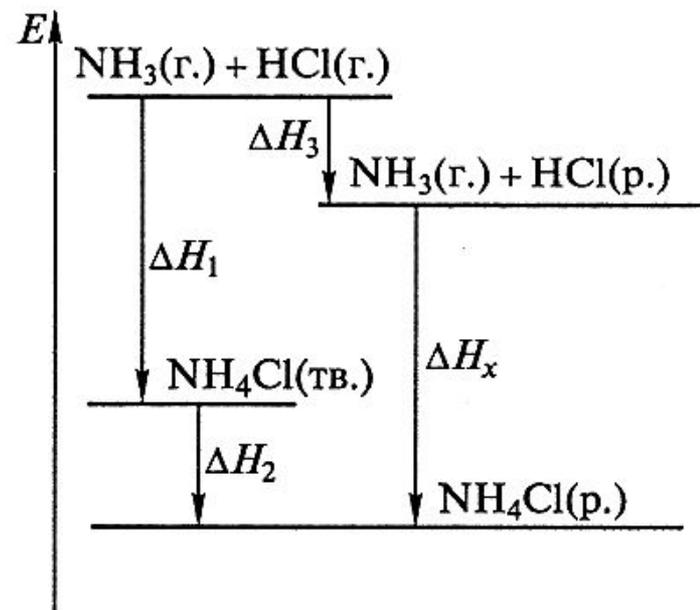
Металлы – твердые

(!) Для аллотропных модификаций $\Delta_f H^0$ отлична от 0.

Энтальпии образования веществ - обычно в пределах 80-800 кДж/моль, редко снижаются до ... 40 кДж/моль, или возрастают до ... 4000 кДж/моль



a



б

Схема (а) и энтальпийная диаграмма (б) для изменения энтальпии реакции газообразного NH_3 с раствором HCl

$$\Delta H_x = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$$

Энергия связи D_{A-B}

-энергия, которую необходимо затратить на разрыв связи А-В

ΔH°_{A-B} -энтальпия образования связи А-В

МОЖНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ ДЛЯ РАСЧЕТОВ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ РЕАКЦИЙ, ЕСЛИ ИЗВЕСТНЫ ИХ $\Delta_f H$

и наоборот, по тепловым эффектам реакций можно рассчитать энергию связи

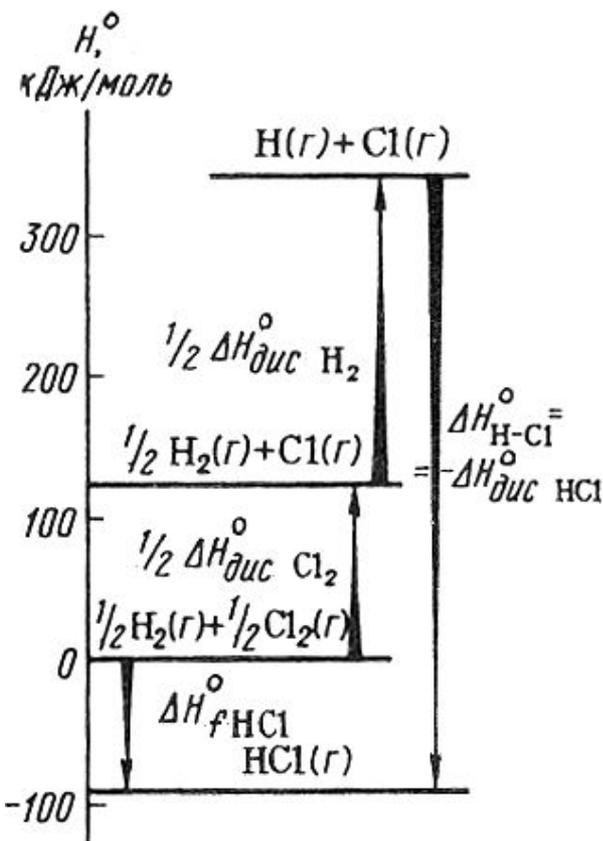
Пример:

$$D_{H-Cl} = |\Delta H^{\circ}_{H-Cl}| = ?$$

$$\Delta_f H^{\circ} HCl = -92.8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_d H^{\circ}_{H-H} = 435 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_d H^{\circ}_{Cl-Cl} = 243 \text{ кДж/моль}$$



По закону Гесса $\Delta H^{\circ}_{H-Cl} = \Delta_f H - (\frac{1}{2} \Delta H_{H-H} + \frac{1}{2} \Delta H_{Cl-Cl})$

$$\Delta H^{\circ}_{H-Cl} = -431.6 \text{ кДж, соответственно, } D_{H-Cl} = 431.6 \text{ кДж/моль}$$

Атомарная теплота образования ($\Delta_{a.f.} H_{AB_n}^0$) -энтальпия образования данного вещества AB_n из атомов

Атомизация:



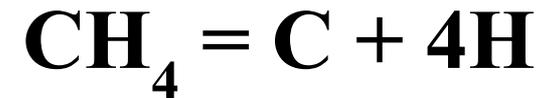
$$\Delta_{at} H_{AB_n} = -\Delta_{a.f.} H_{AB_n}$$

$$\Delta_{at} H_{AB_n} = (\Delta_f H_A + n\Delta_f H_B) - \Delta_f H_{AB_n}$$

Зная теплоту атомизации,
можно рассчитать среднюю
энергию связи D_{A-B} :

$$D_{A-B} = \frac{\Delta_{at} H_{AB_n}}{n}$$

Например, теплота атомизации метана:
равна **1649** кДж/моль, тогда
средняя энергия связи C-H равна:



$$D_{C-H} = 412 \text{ кДж/моль}$$

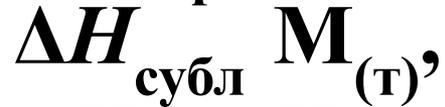
$$D^1_{C-H} = 427 \text{ кДж/моль}, D^2_{C-H} = 368 \text{ кДж/моль}, D^3_{C-H} = 519 \text{ кДж/моль}, D^4_{C-H} = 335 \text{ кДж/моль}$$

Энергия кристаллической решетки U^0

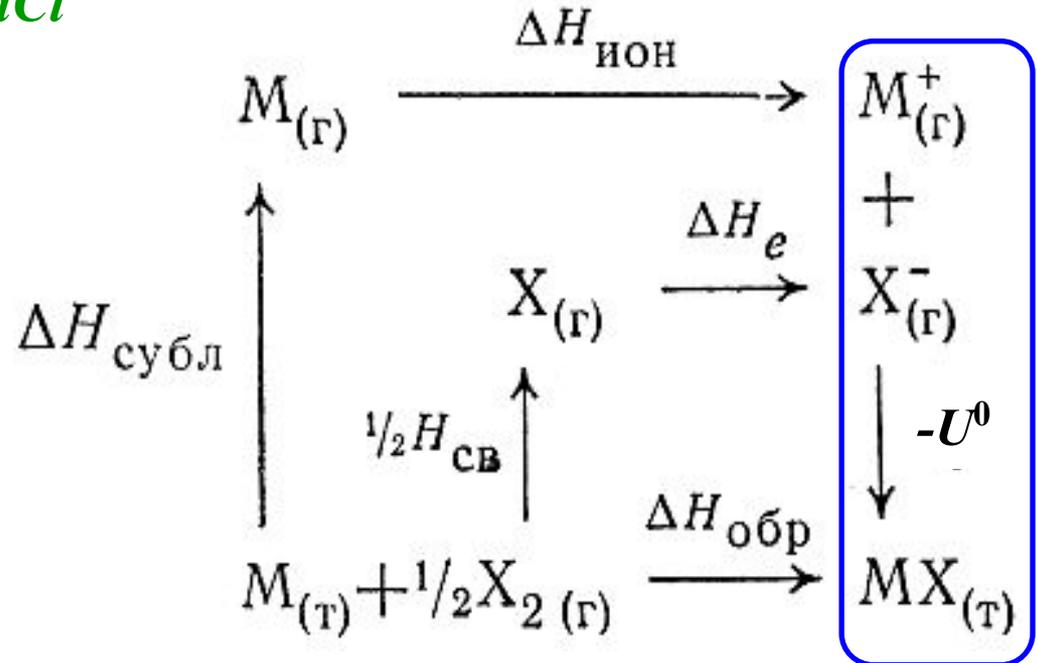
-энергия, которую необходимо затратить для разрушения кристаллической решетки на составные части и удаления их друг от друга на бесконечно большое расстояние

По закону Гесса можно рассчитать величину $U^0 = -\Delta H_{\text{реш. NaCl}}$,

исходя из величин

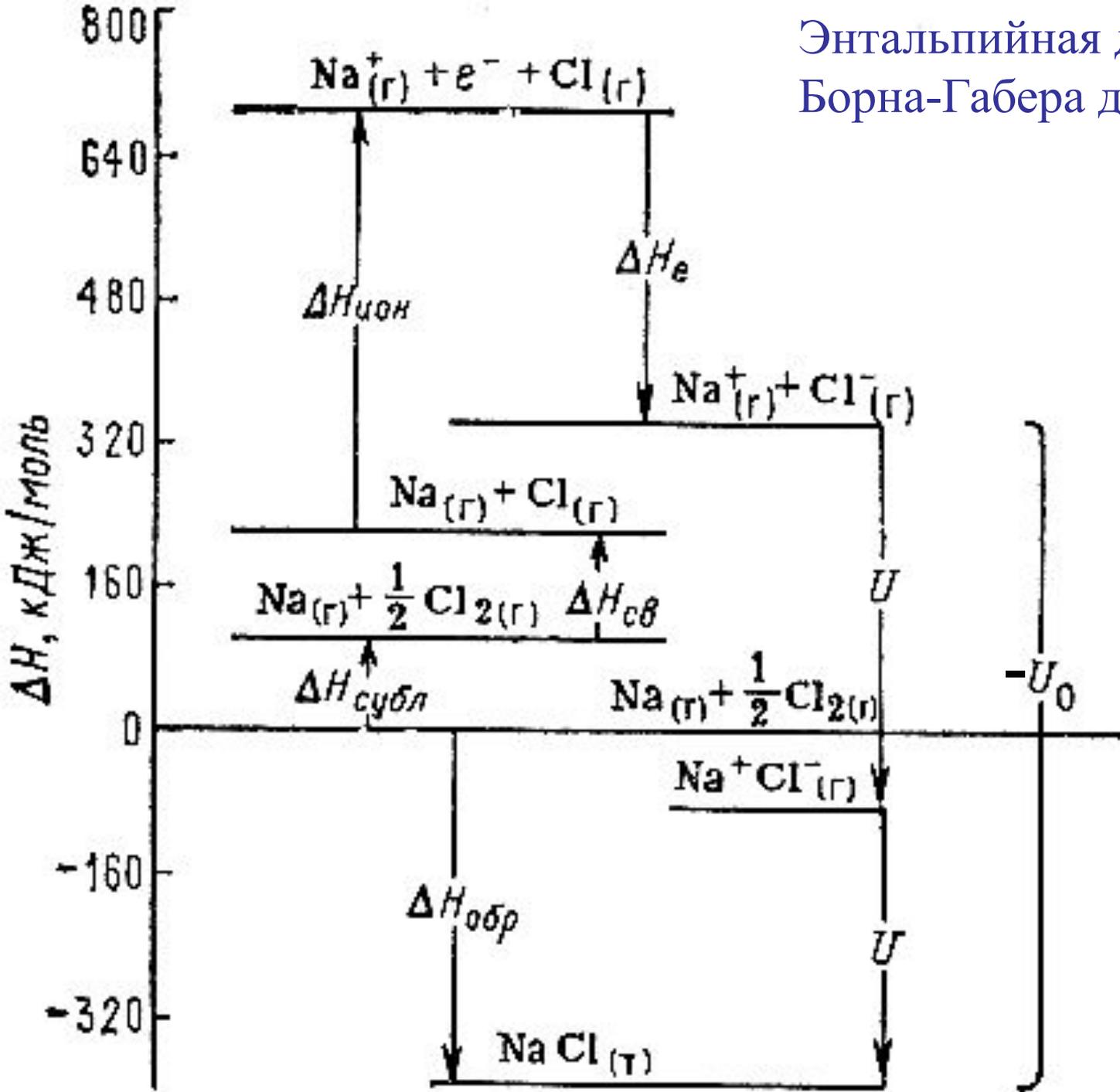


Цикл Борна-Габера:



$$\Delta H_{\text{реш. NaCl}} = \Delta H_{\text{обр}} - \Delta H_{\text{субл}} - \Delta H_{\text{св}} - \Delta H_{\text{ион}} - \Delta H_{\text{е}}$$

Энтальпийная диаграмма цикла Борна-Габера для NaCl



Энергия (U_{298}°) некоторых кристаллических решеток

| Кристаллическая решетка | Пример | U_{298}° , кДж/моль | Кристаллическая решетка | Пример | U_{298}° , кДж/моль | |
|-------------------------|------------------|------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-------|
| Ионная | NaCl | 785,1 | Атомно-металлическая | K | 89,2 | |
| | LiF | 1024 | | Cr | 397,5 | |
| | KOH | 790,5 | | Молекулярная | CH ₄ | 10,0 |
| | KNO ₃ | 684,5 | | с дисперсионным взаимодействием | H ₂ | 1,004 |
| Атомно-ковалентная | C(алмаз) | 715 | Молекулярная с водородной связью | H ₂ O | 50,2 | |
| | SiC | 1250 | | HF | 29,3 | |

Изменением энтальпии можно охарактеризовать многие процессы

1. Энтальпия (теплота) сгорания (*combustion*)

- важная характеристика топлив и пищи !

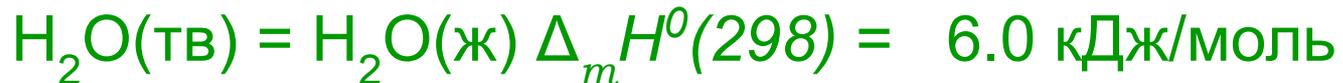
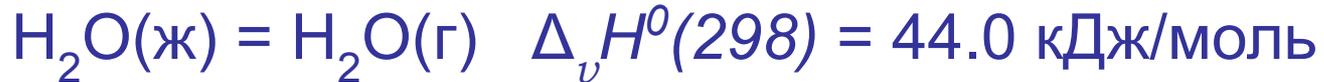


$$\Delta_c H^0(298) = -1256 \text{ кДж/моль}$$

2. Энтальпия фазового перехода

Парообразование (*vaporization*):

Плавление (*melting*)



3. Процессы в растворах

Реакции в растворах неорганических веществ идут с участием ионов. Так, теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием не зависит от их природы, и взаимодействие сводится к реакции



Термохимические расчеты в растворах проводят не по теплотам образования молекул, а по теплотам образования ионов.

Для отдельных ионов $\Delta_f H^0$ определить невозможно (параллельно образуется противоион), поэтому за точку отсчета принято

$$\Delta_f H^0(298) = 0 \text{ для } \text{H}^+(\text{aq})$$

Учитывая, что для $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ $\Delta_f H^0(298) = -286 \text{ кДж/моль}$, то из закона Гесса для $\text{OH}^-(\text{aq})$ $\Delta_f H^0(298) = -230 \text{ кДж/моль}$

Примечание: в случае слабых кислот или оснований теплота нейтрализации меньше, поскольку часть энергии расходуется на ионизацию слабого электролита

Энтальпия гидратации $\Delta_h H$ - количество теплоты, выделяющейся при переходе 1 моль ионов из вакуума в водный раствор

Для $\text{H}^+(\text{aq})$, исходя из $\Delta_f H^0(298) = 0$,
найден $\Delta_h H^0(298) = -1075$ кДж/моль

Энтальпии гидратации отдельных ионов определяют из известных энтальпий растворения вещества и энтальпий гидратации противоионов.

Энтальпия гидратации зависит от размера и заряда иона

в ряду $\text{Li}^+ - \dots - \text{Cs}^+$ радиус ионов растет, и энергия гидратации падает

в ряду $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Al}^{3+}$ заряд ионов растет, и энергия гидратации увеличивается

Растворение ионного соединения состоит из двух стадий – разрушения кристаллической решетки на свободные ионы и их гидратация

Теплота растворения вещества АВ ($\Delta_s H_{AB}$) измеряется в опыте

Тогда по закону Гесса:

$$\Delta_s H_{AB} = -\Delta H_{\text{реш.АВ}} + \Delta_h H_A + \Delta_h H_B$$

Если, например, известна $\Delta_h H_B$, то $\Delta_h H_A = \Delta_s H_{AB} + \Delta H_{\text{реш.АВ}} - \Delta_h H_B$

$$U_{AB} = -\Delta H_{\text{реш.АВ}} > 0$$

$\Delta_h H_A, \Delta_h H_B < 0$, поэтому $\Delta_s H_{AB}$ может быть > 0 или < 0

Пример:

| ΔH (кДж/моль): | $\Delta_h H_{\text{кат}} + \Delta_h H_{\text{ан}}$ | $-\Delta H_{\text{реш.}}$ | $\Delta_s H_{AB}$ | эффект растворения |
|------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------|-------------------|--------------------|
| КОН | $-338.9 + (-510.5)$ | 790.5 | - 58.9 | экзотермический |
| KNO_3 | $-338.9 + (-309.6)$ | 684.5 | + 36.0 | эндотермический |

Выше для расчета **энтальпии реакции** использовали **стандартные энтальпии образования** продуктов и исходных веществ.

Энтальпию реакции можно также рассчитать

по энтальпиям сгорания

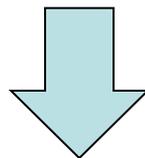
$$\Delta_r H^0 = \sum_i v_i \Delta_c H_i - \sum_j v_j \Delta_c H_j$$

(!) исходные продукты

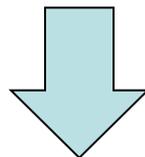
(!)

Кроме того, энтальпию сгорания можно использовать для расчета стандартной энтальпии образования вещества

Пример:



$$\Delta_r H^0 = -\Delta_f H^0_{C_xH_yO_z} + x\Delta_f H^0_{CO_2(\text{г})} + \frac{y}{2} \Delta_f H^0_{H_2O(\text{ж})}$$



$$\Delta_f H^0_{C_xH_yO_z} = -\Delta_c H^0 + x\Delta_f H^0_{CO_2(\text{г})} + \frac{y}{2} \Delta_f H^0_{H_2O(\text{ж})}$$

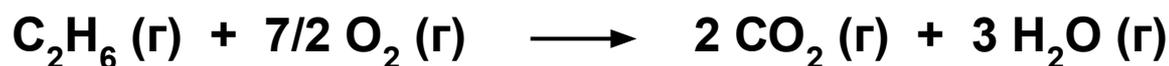
Энтальпию реакции можно также рассчитать по энергиям связи (D_{A-B})

(например, когда неизвестна теплота образования одного из реагентов)

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i D_i - \sum_j \nu_j D_j$$

разрываемые **образующиеся**
связи **связи**

D_{A-B} , кДж/моль



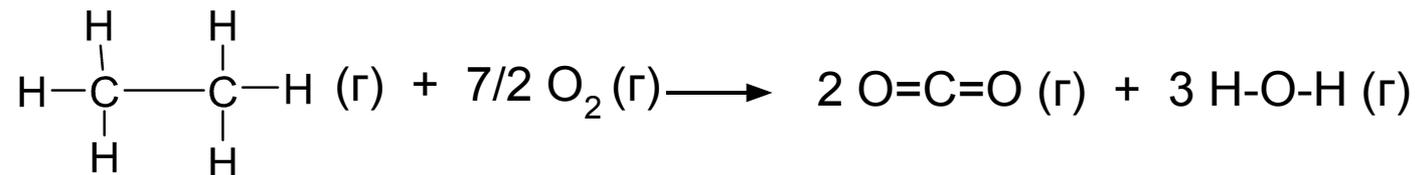
$$D_{\text{C-H}} = 413$$

$$D_{\text{C-C}} = 348$$

$$D_{\text{O=O}} = 498$$

$$D_{\text{C=O}} = 804$$

$$D_{\text{O-H}} = 463$$



$$\Delta_r H^0 = 6D_{\text{C-H}} + D_{\text{C-C}} + \frac{7}{2}D_{\text{O=O}} - 4D_{\text{C=O}} - 6D_{\text{O-H}} = -1425 \text{ кДж/моль}$$

По расчетам с использованием стандартных энтальпий образования $\Delta_f H^0 = -1428$ кДж/моль

Результат приблизительный, поскольку используются средние значения D_{A-B}

Температурная зависимость энтальпии

До сих пор рассматривались процессы, где температура **исходных веществ** и **продуктов** была **одинакова**

Это условие часто не соблюдается

При изменении температуры внутренняя энергия, а значит и энтальпия, должны меняться

При этом для нагрева разных веществ требуется различное количество теплоты

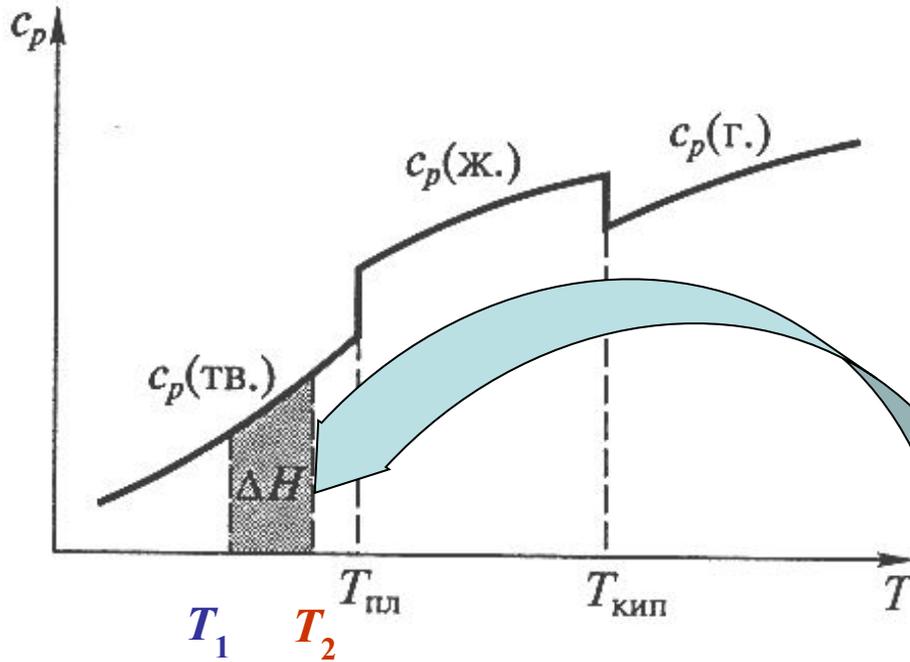
Теплоемкость

(способность вещества нагреваться)

Мольная теплоемкость – количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля в-ва на 1 градус

Если теплота выделяется в ходе процесса или реакции, часть ее расходуется на нагрев веществ

При этом сама теплоемкость сложным образом зависит от температуры !



$$(c = a + bT + dT^2 + \dots, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}})$$

Вдали фазовых переходов и выше температуры Дебая теплоемкость вещества мало зависит от T

Закон Дюлонга и Пти:

При 298 К теплоемкости простых твердых веществ равны ~ 25 Дж/(моль·К)

Зависимость C_p вещества от T .

$$C_p = dH/dT$$

Изменение энтальпии при изменении T от T_1 до T_2 равно площади под кривой $C_p(T)$, или может быть рассчитано по уравнению:

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \Delta H_{\text{ф.п.}}$$

если между T_1 и T_2 имеется фазовый переход

Переходя к энтальпии реакции при температурах иных, чем 298 К, можно записать

Уравнение Кирхгофа

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT + \sum_j \Delta H_{\text{ф.н.}} - \sum_i \Delta H_{\text{ф.н.}}$$

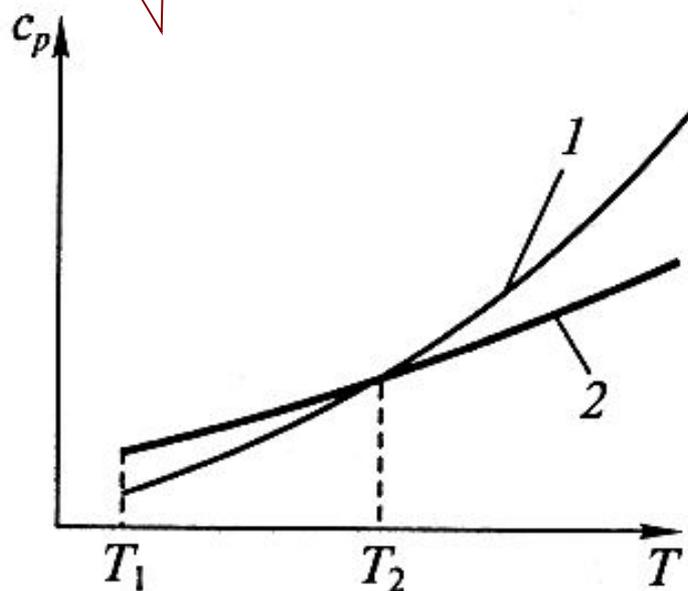
из табличных значений

где

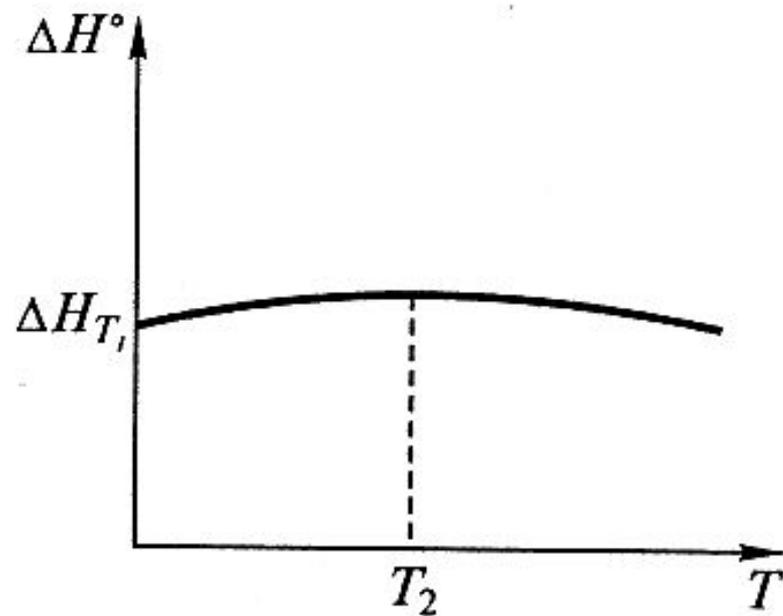
$$\Delta C_p = \sum_j \nu_j C_{p,j} - \sum_i \nu_i C_{p,i}$$

i – исходные вещества

j – продукты



Пример зависимости от T теплоемкости
исх. в-в (1) и продуктов (2)



Пример зависимости от T энтальпии
реакции $\Delta_r H_T^0$

Если изучаемый температурный интервал невелик, и в нем не происходит фазовый переход, то можно записать упрощенную форму уравнения Кирхгофа*:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

** используют среднюю величину ΔC_p , считая ее независимой от температуры*

Если абсолютное значение $\Delta_r H$ достаточно велико (300-400 кДж/моль), то в первом приближении температурной зависимостью можно пренебречь:

единицы измерения теплоемкости - Дж/моль·град
а разность энтальпий измеряется в кДж/моль,
т.е. на 3 порядка выше!

Направления процессов

в физико-химических системах

До XIX века полагали, что вещества реагируют, если имеют сродство друг к другу (но: *нет объяснения или меры этого сродства!*)

В середине XIX века решили: самопроизвольно протекают экзотермические реакции (**принцип Бертло-Томсена**) – *однако самопроизвольно происходят и эндотермические процессы!*

H и O при обычных температурах соединяются со взрывом, образуя воду

ОДНАКО: при высоких температурах реакция обратима

И ДАЖЕ: при температуре выше 4000K водяной пар не существует!

Мы уже можем рассчитать $\Delta_r H$, не прибегая к эксперименту.

А можно ли установить принципиальную возможность и полноту протекания реакции? ее направление?

Познакомимся с еще одной функцией состояния: **S - энтропия**

Частицам (молекулам, атомам, ионам) присуще стремление к беспорядочному движению, т.е. система стремится перейти в **менее упорядоченное состояние**

Пример: переход газа из баллона в сосуд с распределением его по всему объему. При этом система переходит из системы с меньшим беспорядком, в систему с большим беспорядком. При этом энтропия возрастает **$\Delta S > 0$**

$\Delta S > 0$: испарение жидкости, растворение кристалла в растворителе

$\Delta S < 0$: конденсация пара, кристаллизация вещества из раствора

Вероятность различных состояний вещества (газ, жидкость, твердое) - это его свойство, которое можно описать количественно через его энтропию **S** (Дж/моль·К). Обычно относят к стандартному состоянию (298 К, 101325 Па): **S°(298)** – **стандартная энтропия вещества**.

$$S^{\circ}_{(298)}$$

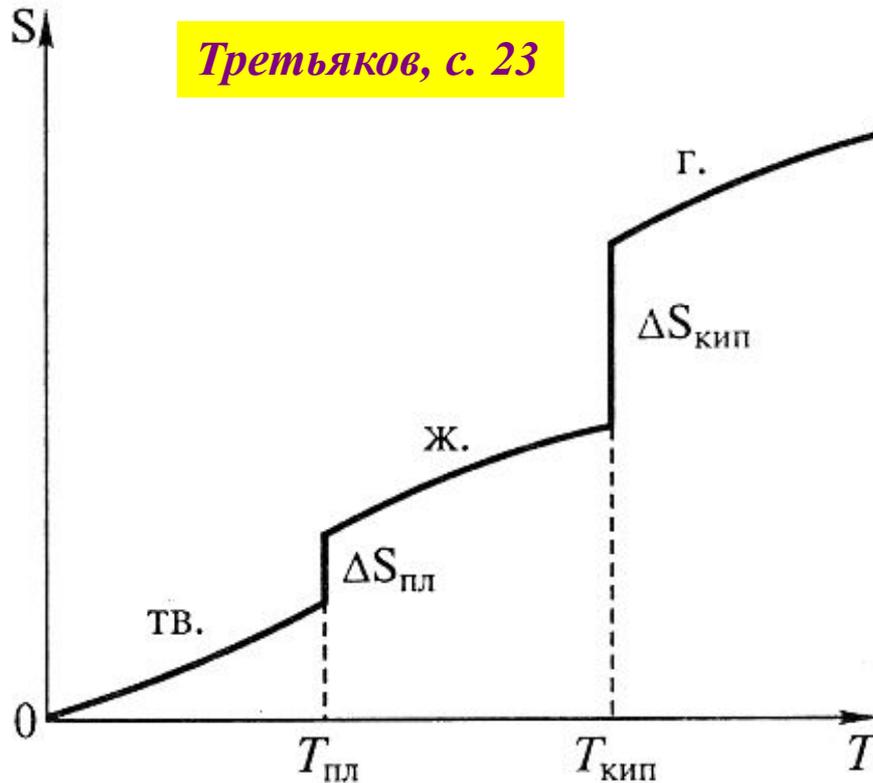
- растет при переходе тв – ж – г
- в аморфном состоянии выше, чем в кристаллическом
- у графита выше, чем у алмаза
- растет по мере усложнения молекулы
- растет при увеличении дисперсности частиц вещества

Энтропия идеального кристалла индивидуального вещества при температуре абсолютного нуля (0К) равна нулю

- третье начало термодинамики (постулат Планка)

Энтропии реальных кристаллов даже при 0К отличны от 0 (примеси, дефекты).

При нагревании вещества его энтропия возрастает, причем при температурах фазовых переходов происходят скачки



В пределах температур существования одной фазы прирост энтропии определяют по формуле

$$S_{T_2} = S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

Прирост энтропии при Ф.П. определяют по формуле

$$\Delta S = \Delta H_{\text{ф.п.}} / T_{\text{ф.п.}}$$

Комбинация выражений для разных температурных диапазонов существования индивидуальных фаз, а также учет фазовых переходов приводит к общей формуле:

$$S_T = S_0 + \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p(\text{тв.})}{T} dT + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p(\text{ж.})}{T} dT + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_p(\text{г.})}{T} dT + \sum \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}$$

По данным о стандартной энтропии вещества можно рассчитать изменение энтропии химического процесса

$$\Delta_r S^0 = \sum_j \nu_j S^0 - \sum_i \nu_i S^0$$

j - продукты
 i - исходные вещества

При расчетах по этому уравнению следует помнить, что **S^0 простых веществ** (в стандартных условиях) **не равна нулю !**

Внимание! Разница в единицах измерения:

$$S^0_T \text{ (Дж/моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta_r S^0_T \text{ (Дж/К)}$$

Зависимость от температуры ΔS^0 (в отличие от S) мала

Пример:



$$\Delta_r S^0_{298} = 176 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r S^0_{1500} = 173 \text{ Дж/К}$$

Приложение функций состояния к установлению направления процесса

Изменение энтальпии отражает стремление системы к взаимодействию (*объединению частиц в минимальном объеме*)

Изменение энтропии (а также и температуры) – мера стремления системы к беспорядку (*деагрегации, беспорядочному расположению частиц*)

Второе начало термодинамики для изолированных систем

В изолированной системе самопроизвольные процессы протекают в сторону увеличения энтропии

Формулировка второго начала термодинамики для неизолированных систем:

Невозможно осуществить перенос тепла от более холодного тела к более горячему, не затрачивая на это работу (Клаузиус Р.)

т.е. тепло может переходить в работу только при наличии ΔT , и не целиком, а с определенным к.п.д.

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

“1” – тело с низкой T

“2” - тело с высокой T

Вывод:

невозможен вечный двигатель второго рода (с к.п.д. = 1)

Возрастание энтропии в системе – «энтропийный фактор».

Количественно оценивают в виде произведения $T\Delta S$ (Дж/моль)

Изменение энергии в системе – «энтальпийный фактор».

Количественно выражают через тепловой эффект реакции, т.е.

ΔH (кДж/моль)

В состоянии равновесия обе тенденции уравниваются, оба фактора взаимно компенсируются:

$$\Delta H = T\Delta S$$

- условие равновесия (как в фазовых, так и в химических процессах), когда скорости прямой и обратной реакций сравниваются

В неизолированных системах возможны процессы с уменьшением энтропии.

В чем состоит физический смысл энтропии?

Больцман (1896 г.) предложил определить это понятие с использованием статистической механики.

Никакой закон природы не утверждает, что самопроизвольное разделение смеси газов, или самопроизвольное возвращение системы из состояния равновесия **НЕВОЗМОЖНО**.

Однако **вероятность** того, что подобные процессы могут происходить, **очень незначительна**.

Макроскопическую систему с параметрами (p, V, T) можно описать набором **микросостояний** (разными распределениями атомов, молекул по энергии). Чем больше таких микросостояний, тем выше вероятность (W) этой системы.

$$S = \frac{R}{N_A} \ln W \quad \Rightarrow \quad S_2 - S_1 = \Delta S = \frac{R}{N_A} \ln \frac{W_2}{W_1}$$

т.е. $\Delta S > 0$ соответствует повышению числа частиц, или разупорядоченности системы!

Для учета совместного влияния энтальпийного и
энтропийного факторов вводят
новую функцию состояния

$$G = H - TS$$

G - энергия Гиббса (свободная энергия)

- характеристика устойчивости системы при постоянном давлении

Для оценки направления процесса будем использовать
изменение энергии Гиббса:

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

$$\Delta G < 0$$

- процесс термодинамически возможен

$$\Delta G > 0$$

- процесс термодинамически невозможен

$$\Delta G = 0$$

- система находится в состоянии равновесия

Изменение энтальпии в процессе состоит из двух частей

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



ΔG - «свободная» энергия (*может использоваться для совершения полезной работы*)

$T\Delta S$ - «связанная» энергия (*не может использоваться для совершения полезной работы*)

$$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$$

Для самопроизвольного протекания процесса при любых температурах необходимо сочетание

$$\Delta H < 0 \text{ и } \Delta S > 0$$

При достаточно низких температурах (включая 298K) вклад $T\Delta S$ (по сравнению с ΔH) невелик, и знак ΔG определяется знаком ΔH , т.е. в этих условиях экзотермические реакции протекают самопроизвольно (*вспомним принцип Бертло-Томсена!*)

Эндотермические реакции ($\Delta H > 0$), для которых $\Delta S \gg 0$ могут протекать при высоких температурах, поскольку тогда будет выполняться соотношение $T\Delta S > \Delta H$

Примечание:

Отрицательное значение энергии Гиббса говорит лишь о возможности протекания реакции.

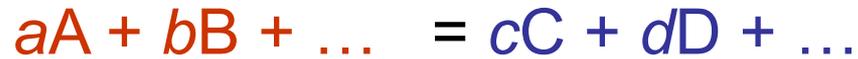
При этом в реальности превращение может не наблюдаться из-за низкой скорости процесса.

Тогда может понадобиться введение катализатора (*часто требуется при низких температурах*).

Для практических целей используют значения энергии Гиббса реакций для стандартных условий (ΔG_{298}^0)

Для простых веществ, находящихся в наиболее устойчивом состоянии, $\Delta G_{298}^0 = 0$

Для остальных соединений стандартное изменение энергии Гиббса их образования обычно находят двумя путями.



1 По общему для всех функций состояния уравнению

$$\Delta_r G^0 = \sum_j v_j \Delta_f G_j^0 - \sum_i v_i \Delta_f G_i^0$$

$\begin{matrix} j & v_j = c, d, \dots & & i & v_i = a, b, \dots \\ & \text{продукты} & & & \text{исходные} \end{matrix}$

2 С учетом табличных значений стандартных энтропии и энтальпии при 298К :

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0 - 298 \Delta_f S_{298}^0$$

Вещества, для которых $\Delta G_{298}^0 < 0$, являются термодинамически стабильными, следовательно, если $\Delta G_{298}^0 > 0$, вещество термодинамически нестабильно.

Внимание!

Из $\Delta G_{298}^0 = 0$ не следует, что реакция находится в равновесии!

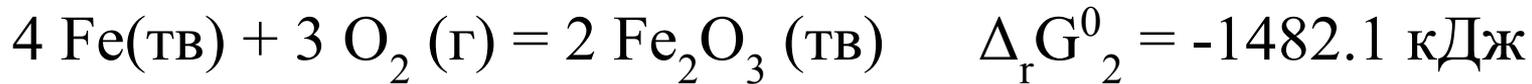
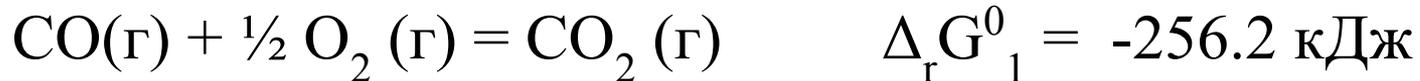
Для расчетов изменения энергии Гиббса при иных температурах чем 298 К приближенно можно пользоваться упрощенным соотношением

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_f H_{298}^0 - T \Delta_f S_{298}^0$$

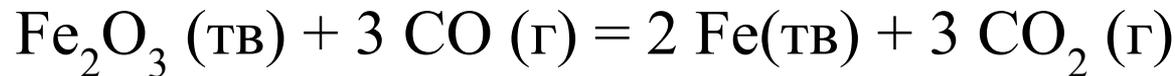
3

Третий путь определения стандартного изменения энергии Гиббса реакции основан на комбинации значений $\Delta_r G^0_{298}$ хорошо изученных реакций

Для реакций (1) и (2):



тогда для реакции



получим

$$\Delta_r G^0 = 3\Delta_r G^0_1 + \frac{1}{2} \Delta_r G^0_2 = -27.7 \text{ кДж/моль}$$

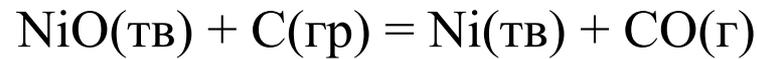
Отрицательное значение свободной энергии для реакции (3) означает, что при $T=298\text{K}$ в выбранном направлении она происходит самопроизвольно

Диаграммы Эллингема

позволяют наглядно определять, какой оксид будет восстанавливаться в каждой конкретной реакции (и при какой температуре)

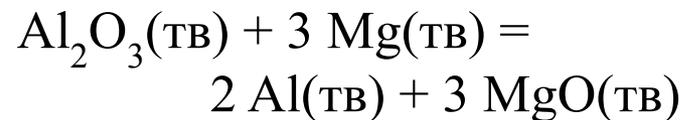
Чем ниже линия – тем **прочнее** оксид

Реакция



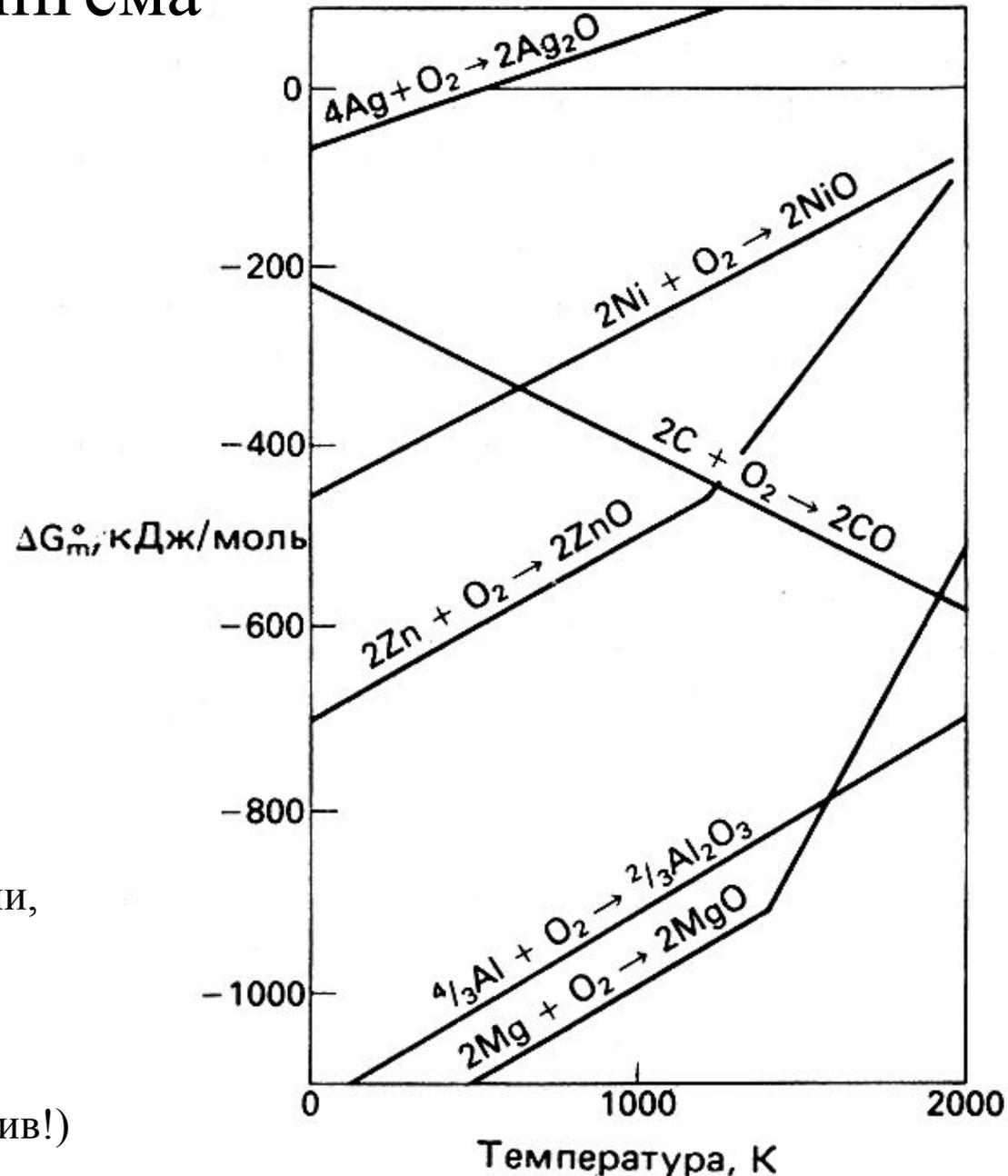
идет выше 680К

Реакция



при 1000К идет в прямом направлении, а при 2000К – в обратном

Оксид серебра устойчив до 440К, а выше $\Delta_f G^0$ положительны (неустойчив!)

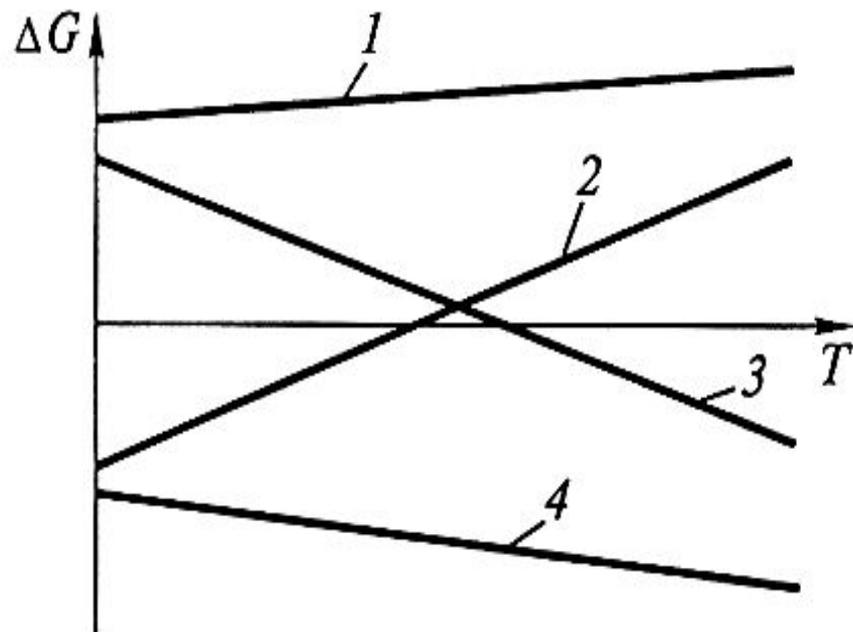


$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Третьяков, с. 31

Вероятность самопроизвольного протекания химических реакций

| Возможные комбинации $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ | Вероятность самопроизвольной реакции | Пример химической реакции |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| $\Delta_r H^\circ > 0, \Delta_r S^\circ > 0$ | Возможна при высоких T | $2\text{Cu}_2\text{O}(\text{тв.}) = 4\text{Cu}(\text{тв.}) + \text{O}_2(\text{г.})$ |
| $\Delta_r H^\circ > 0, \Delta_r S^\circ < 0$ | Невозможна ни при каких T | $3\text{O}_2(\text{г.}) = 2\text{O}_3(\text{г.})$ |
| $\Delta_r H^\circ < 0, \Delta_r S^\circ > 0$ | Возможна при любых T | $2\text{C}(\text{тв.}) + \text{O}_2(\text{г.}) = 2\text{CO}(\text{г.})$ |
| $\Delta_r H^\circ < 0, \Delta_r S^\circ < 0$ | Возможна при низких T | $2\text{NO}_2(\text{г.}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{г.})$ |



1 — $\Delta H > 0, \Delta S < 0$; 2 — $\Delta H < 0, \Delta S < 0$;
3 — $\Delta H > 0, \Delta S > 0$; 4 — $\Delta H < 0, \Delta S > 0$

При высоких температурах основную роль играет энтропийный фактор

При низких температурах основную роль играет энтальпийный фактор

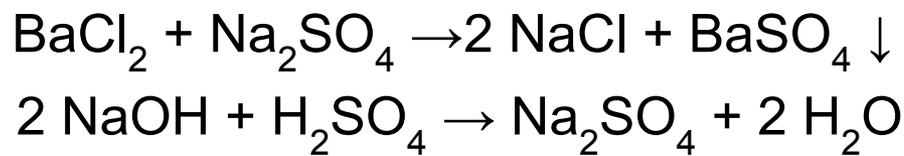
Итак, многие химические процессы, начиная протекать в одном направлении, затем идут в обоих (вз-е продуктов), т.е являются двусторонними – их называют **химически обратимыми**.

Однако известны и **практически химически необратимые** реакции.

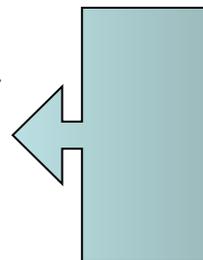
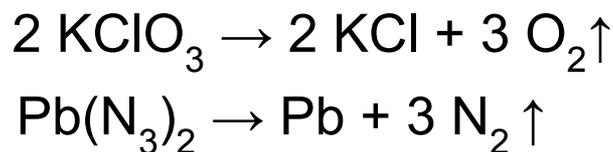
Последние происходят тогда, когда

- из сферы реакции **удаляются продукты** (*осадки, газы, практически недиссоциирующие продукты*), или
- имеется огромный **избыток исходных веществ** (*обратный процесс практически подавлен*)

Практически необратимые реакции:



Совершенно необратимые реакции:



В обычных условиях получить эти исходные вещества **непосредственно** из продуктов невозможно

В обратимом процессе через некоторое время устанавливается состояние **равновесия**

При постоянных внешних условиях ($p, V, T, \text{состав}$) – равновесное состояние
(*бассейн с проточной водой – стационарное состояние*)

Истинное равновесие – динамичное ($V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}}$)

Признаки И.р.:

- a) при отсутствии внешних воздействий состояние системы остается неизменным во времени
- b) система следует за изменением (*даже малым*) внешних воздействий (*действие и его результат связаны количественно*)
- c) состояние системы не зависит от того, с какой стороны подходить к равновесию

Пример:

эквимольная смесь газов $\text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}$ при 810°C над катализатором



$$\Delta_r H < 0$$

нагрев – равновесие смещается **влево**

охлаждение – равновесие сдвигается **вправо**

возврат к 810°C возвращает систему в исходное состояние

Кажущееся равновесие - заторможенное (метастабильное состояние)

К.р. сходно с Истинным р. по неизменности состояния во времени

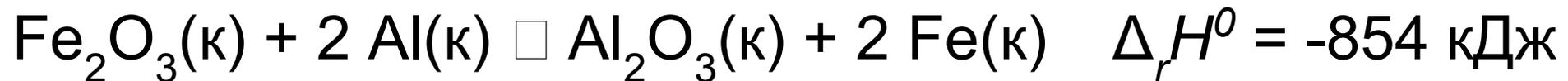
Пример:

В отсутствие возмущающих факторов могут существовать сколь угодно долго гремучая смесь (H_2 и O_2) и термит (смесь Fe_2O_3 с Al) в условиях, когда эти смеси реакционноспособны

Внесение катализатора (Pt-асбест):



Поджиг:



К.р. часто встречаются в окружающем мире (древесина. нефть + воздух).

Константа химического равновесия

В состоянии равновесия в реагирующей системе концентрации веществ (парциальные давления газов) не меняются.

Тогда для гомогенной реакции $aA + bB + \dots \rightleftharpoons dD + eE + \dots$

справедливо:

$$K_c = \frac{c_D^d c_E^e \dots}{c_A^a c_B^b \dots} \quad \text{или} \quad K_p = \frac{p_D^d p_E^e \dots}{p_A^a p_B^b \dots}$$

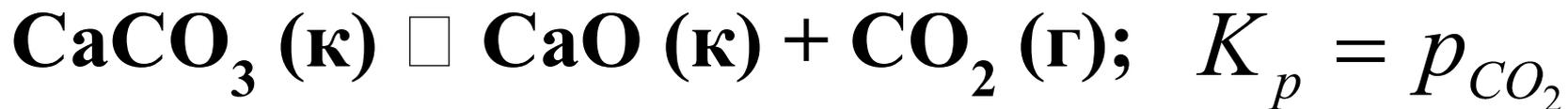
c – равновесные концентрации p – равновесные парциальные давления

- одно из математических выражений закона действия масс

K_c и K_p – константы химического равновесия

- чем больше K , тем полнее взаимодействие
(можно теоретически вычислить выход продукта)

В гетерогенных реакциях концентрации твердых фаз в уравнение константы равновесия не входят:



константа равновесия

зависит от:

- природы реагентов
- температуры

не зависит от:

- давления (при невысоких p)
- концентраций реагентов и продуктов реакции
- наличия примесей

Изменение концентраций (или парциальных давлений) влияют не на величину константы равновесия, а на **степень превращения**. Это влияние регламентирует

ПРИНЦИП ПОДВИЖНОГО РАВНОВЕСИЯ ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то в результате протекающих в ней процессов положение равновесия смещается в сторону, ослабляющую это воздействие

| Внешнее воздействие | K | Изменение состава реакционной смеси | Примечание |
|-------------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Увеличение температуры | Изменяется | В сторону эндотермического процесса | Влияние тем больше, чем больше $ \Delta H $ |
| Увеличение давления | Не изменяется | В сторону уменьшения объема газообразных веществ | Важно для реакций с участием газообразных веществ |
| Увеличение концентрации исходных веществ | Не изменяется | В сторону образования продуктов реакции | Имеет большое значение для реакций в растворе |
| Уменьшение концентрации продуктов реакции | Не изменяется | В сторону образования продуктов реакции | Имеет большое значение для реакций в растворе |

Влияние давления на равновесие

- в системах, где есть изменение объема газообразных веществ

$$\Delta V = V_{\text{прод.}} - V_{\text{исх.}} \equiv n_{\text{газ.прод.}} - n_{\text{газ.исх.}}$$

Эффективность действия фактора давления растет в ряду реакций:



$$\Delta V = 0$$

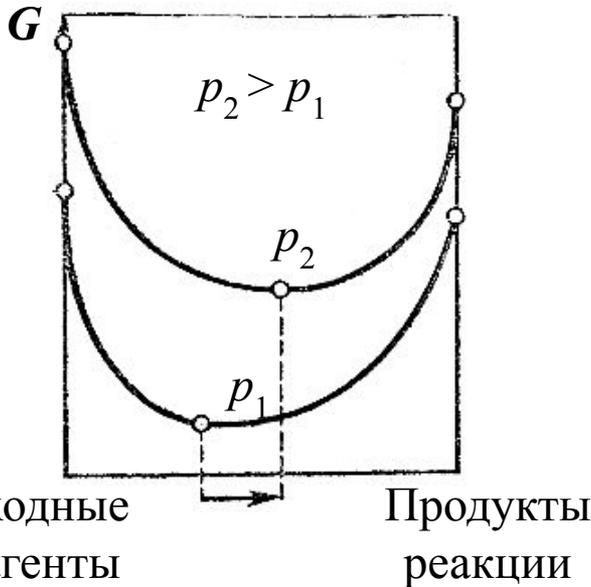


$$\Delta V = -1$$

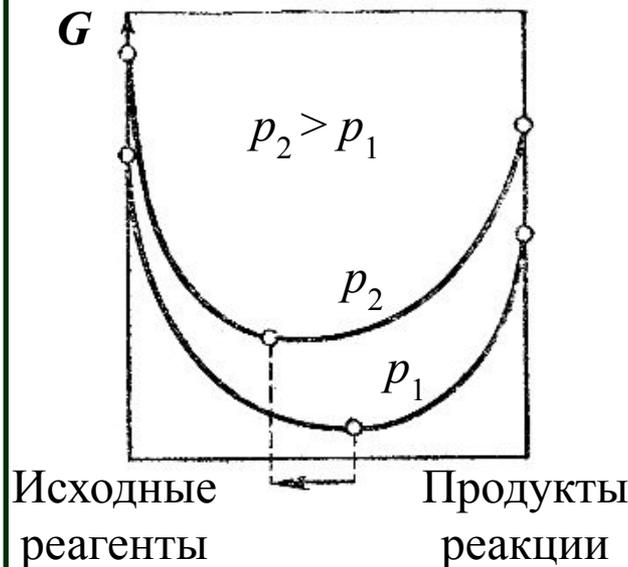


$$\Delta V = -2$$

реакция с $\Delta V < 0$



реакция с $\Delta V > 0$



Примечание:

Для очень высоких давлений ($\sim 10^7$ Па) разница в сжимаемости газов может привести к различию в эффекте влияния давления для реакций с одинаковыми значениями ΔV

Влияние концентрации на равновесие

В соответствии с принципом Ле-Шателье введение в равновесную систему **дополнительных количеств** какого-либо **реагента** вызывает **сдвиг равновесия** в том направлении, при котором **его концентрация уменьшается**.

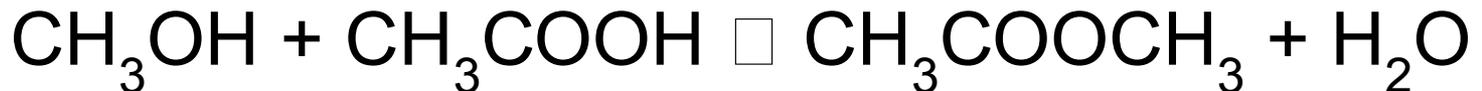
избыток исходного вещества
- смещение вправо
(прямая реакция)

добавление продукта (-ов)
- смещение влево
(обратная реакция)



Во многих случаях полнота протекания прямой реакции определяется возможностью удаления продуктов из зоны реакции в виде малодиссоциирующих или малорастворимых веществ

Так, введение водоотнимающих средств (напр., конц. H_2SO_4) в систему



позволяет сместить равновесие вправо

Изменения ΔG в реальных условиях химических реакций

Термодинамика дает важное соотношение (**изотерма реакции**):

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln K$$

из которого для условия равновесия ($\Delta G=0$) следует:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K$$

- универсальное соотношение для любых равновесий

Для системы в состоянии равновесия можно определить все функции состояния

из эксперимента $\Delta_r H_T^0$, \Rightarrow $\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K$

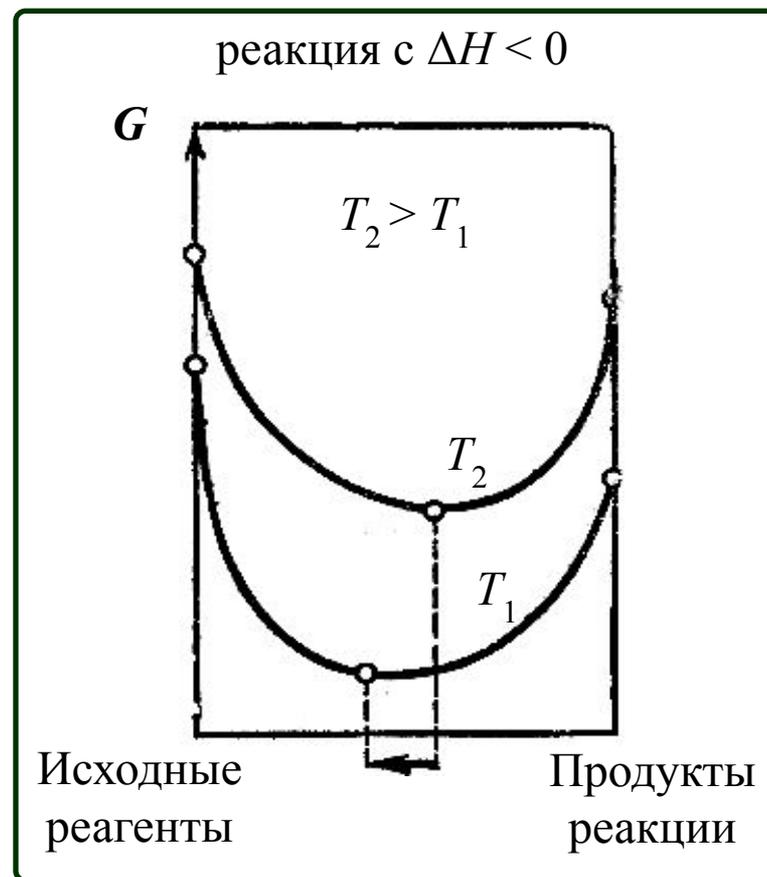
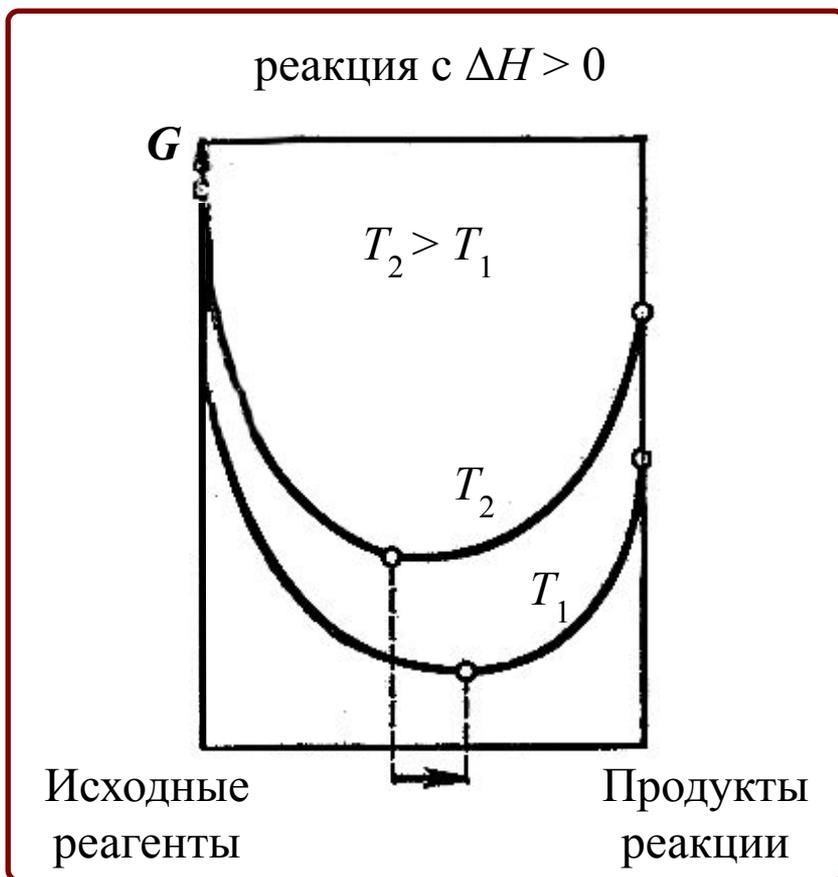
расчетным путем $\Delta_r S_T^0 = \frac{\Delta_r G_T^0 - \Delta_r H_T^0}{T}$

Зависимость константы равновесия от температуры

Преобразуем уравнение $\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K$ в $\ln K = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}$

и получим $K = e^{-\Delta_r G_T^0 / RT}$

Карпетьянц с. 199



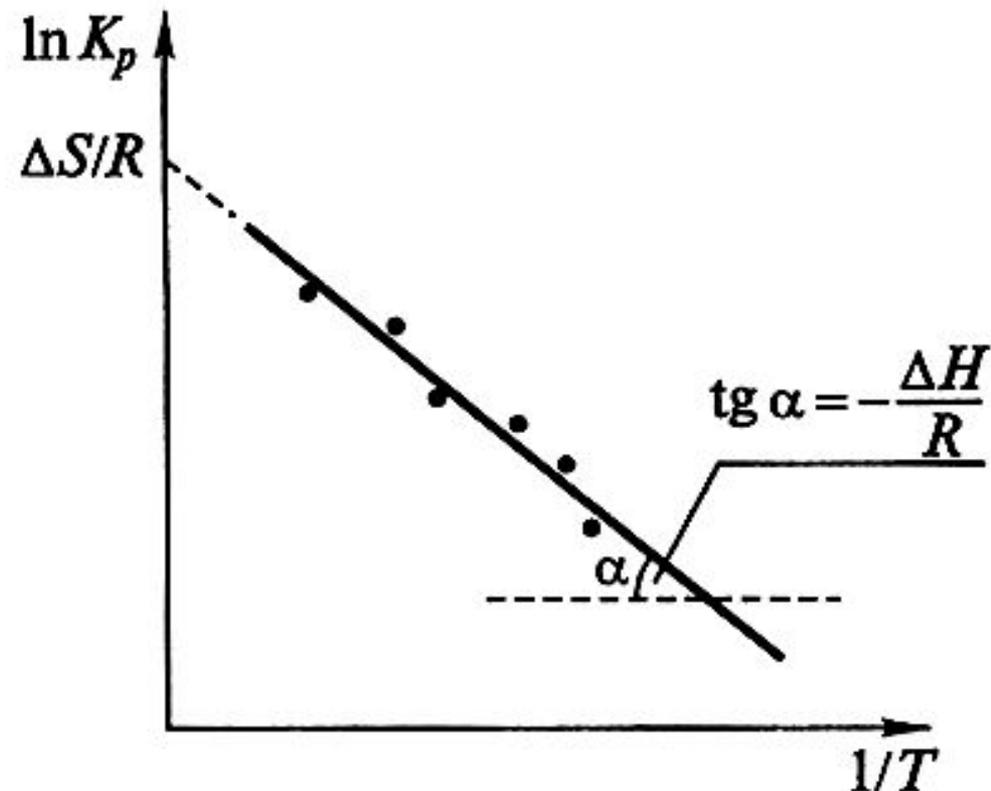
Объединяя $\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln K$ и $\Delta_r G_T = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0$

получаем $\Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0 = -RT \ln K$

и

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H_T^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R}$$

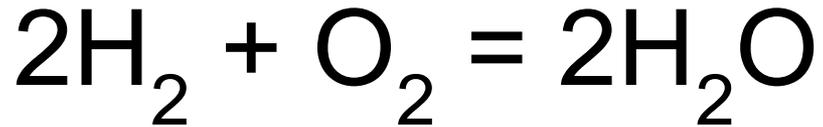
Найденную из эксперимента зависимость константы равновесия от температуры используют для расчета термодинамических параметров различных процессов



Скорость и механизм химических реакций

Как мы выяснили, реакции с $\Delta G > 0$ самопроизвольно не идут.

Но и не все реакции с $\Delta G < 0$ легко осуществимы (!)



низкая скорость!

По т/д расчетам – возможна при любых T (ниже 5000К) и давлении, близком к атмосферному

В реальности смесь газов не взаимодействует, пока нет Кт (Pt)

Реакция

гомогенная

*(в объеме фазы, напр.,
в растворе)*

гетерогенная

*(на поверхности раздела фаз,
напр., газ-твердое тело)*

Скорость реакции

равна числу актов взаимодействия в единицу времени

для гомогенной реакции
- *в единице объема*

для гетерогенной реакции -
на единице поверхности раздела фаз

Обычно скорость характеризуют изменением концентрации (моль/л) во времени (с)

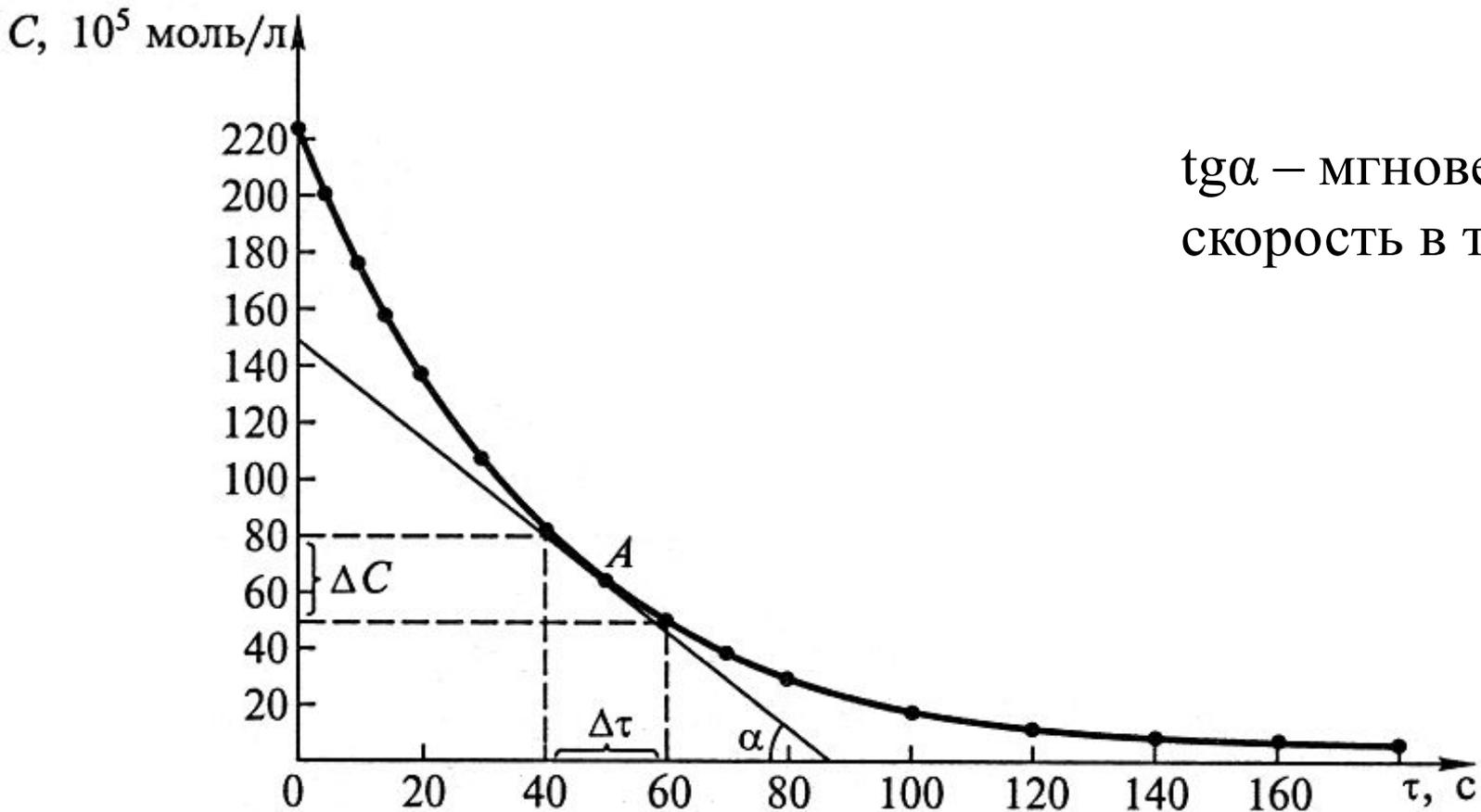
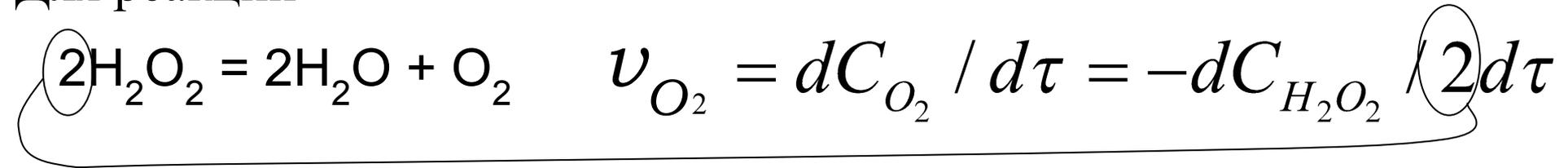
Средняя скорость $v = -\Delta C / \Delta \tau$

Концентрации веществ постоянно изменяются – рассматривают мгновенную скорость

Мгновенная скорость $v = -dC / d\tau$

Пример:

Для реакции



$\text{tg}\alpha$ – мгновенная
скорость в точке A

Изменение концентрации H_2O_2 во времени.

Третьяков, с.103

Скорость химической реакции зависит от многих факторов:

- природы реагирующих веществ
- концентрации реагирующих веществ
- температуры
- наличия катализатора
- величины поверхности раздела (для гетерогенных реакций)
- прочих энергетических воздействий

Важнейшее влияние – **концентраций реагентов**

Закон действия масс (Гульдберг и Вааге, 1867 г.)

Скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению мольных концентраций реагирующих веществ, возведенных в определенные степени



где $[C]$, $[AB]$ – мольные концентрации реагентов (моль/л), k – константа скорости реакции, m и n – порядки реакции по реагентам (определяются экспериментально), $(m + n)$ – суммарный порядок реакции.

m и n равны стехиометрическим коэффициентам **только в том случае**, если **уравнение реакции** соответствует **элементарной стадии**, т.е. проходит **без промежуточных веществ**.

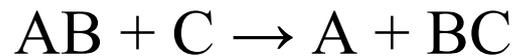
Любая химическая реакция состоит из нескольких элементарных стадий. Скорость **самой медленной** стадии будет **лимитирующей**.

Суммарное число частиц, участвующих в элементарном акте – **молекулярность**. Чаще – моно-М и би-М, три-М – очень редко!

(!) **Порядок и молекулярность – разные понятия**

Порядок реакции определяют экспериментально при обработке кинетических данных по уравнению $-dC/d\tau = kC^n$.

Для упрощения реакцию проводят в большом постоянном избытке одного реагента, и получают порядок реакции по другому реагенту.



$v = k[C]^m[AB]^n$, берем $C_C = \text{const} (\gg C_{AB})$, и получаем $v = k'[AB]^n$,
затем берем $C_{AB} = \text{const} (\gg C_C)$, и получаем $v = k''[C]^m$.

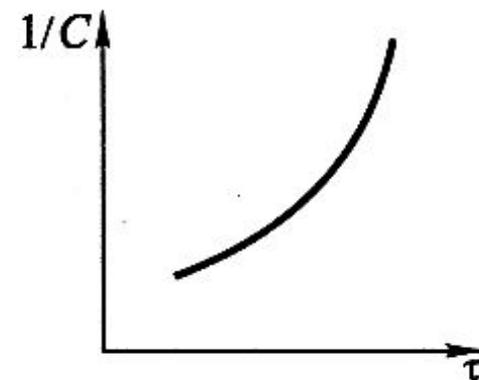
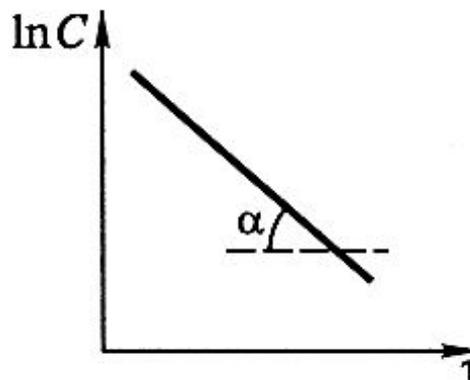
Кинетические уравнения для реакций с различным порядком

| Порядок реакции | Кинетическое уравнение | Координаты, в которых график зависимости $C(\tau)$ линеен |
|-----------------|------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 0 | $-dC/d\tau = k$ | $C - \tau$ |
| 1 | $-dC/d\tau = kC$ | $\ln C - \tau$ |
| 2 | $-dC/d\tau = kC^2$ | $1/C - \tau$ |
| n | $-dC/d\tau = kC^n$ | $1/C^{n-1} - \tau$ |

Для реакции разложения H_2O_2 :



проверили различные зависимости



и убедились, что реакция имеет первый порядок по пероксиду водорода:

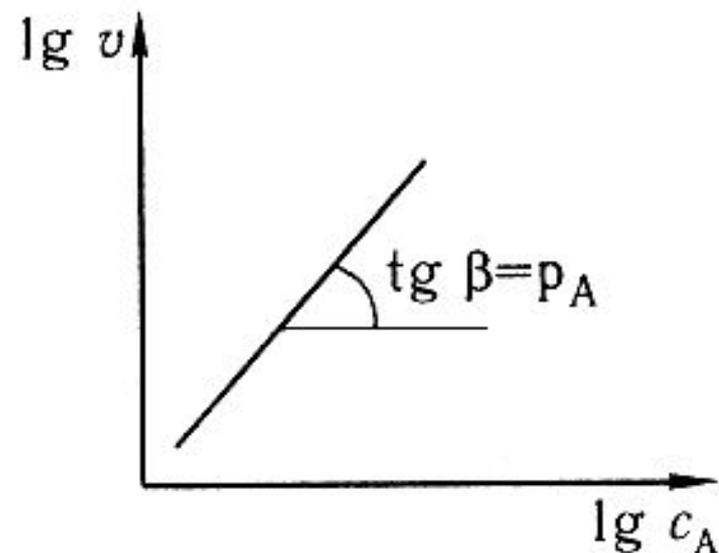
$$v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^1$$

На практике порядок реакции по реагенту определяют из графика в логарифмических координатах в соответствии с преобразованием уравнения скорости

$$v = k[C]^m[AB]^n$$

к линейному виду:

$$\lg v = \lg k + m \lg[C] + n \lg[AB]$$



Константа скорости химической реакции ***k***:

ЗАВИСИТ ОТ:

- природы реагирующих веществ
- температуры
- наличия катализатора

НЕ ЗАВИСИТ ОТ:

- концентраций реагирующих веществ

Физический смысл величины k :

константа скорости реакции численно равна скорости реакции при единичных концентрациях реагентов

$$v = k[C]^m[AB]^n = k$$

Единица измерения k зависит от порядка реакции:

Для реакции первого порядка

$$v = k[C], \text{ (МОЛЬ/Л}\cdot\text{С)} \quad k = v/[C], \text{ (С}^{-1}\text{)}$$

Для реакции второго порядка

$$v = k[C]^2, \text{ (МОЛЬ/Л}\cdot\text{С)} \quad k = v/[C]^2, \text{ (Л/МОЛЬ}\cdot\text{С)}$$

Для реакции третьего порядка

$$v = k[C]^3, \text{ (МОЛЬ/Л}\cdot\text{С)} \quad k = v/[C]^3, \text{ (Л}^2\text{/МОЛЬ}^2\cdot\text{С)}$$

Период полупревращения вещества

- время, за которое прореагирует половина его количества

Интегрированием дифференциальной формы кинетического уравнения $-dC/dt = kC^n$ можно получить выражения для реакций разных порядков

Для реакции первого порядка

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

тогда время превращения вещества ($C=C_0/2$) равно

$\tau_{1/2}$

Для реакции второго порядка

$$1/C = 1/C_0 + kt$$

половины исходного количества

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln C_0 / C}{k} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1/C - 1/C_0}{k} = \frac{1}{kC_0}$$

Примечание:

Реакции полураспада радиоактивных изотопов описываются кинетическим уравнением первого порядка (*важно при расчете периода полураспада !*)

Итак:

- Только элементарные реакции идут так, как они записаны, сложные реакции (большинство) – это набор нескольких элементарных
- Для элементарных реакций порядок и молекулярность совпадают, для сложных – могут различаться
- Порядок реакции может быть целым, нулевым, отрицательным, дробным. Молекулярность равна 1 или 2, крайне редко - трем
- Для сложных реакций скорость определяется скоростью самой медленной элементарной стадии

«Кинетический» вывод константы равновесия

Для обратимой одностадийной реакции $A + B \rightleftharpoons AB$

можно записать выражение $v_{np} = k[A][B]$

затем проявится обратная реакция с $v_{обр} = k'[AB]$

Когда в системе наступит равновесие, скорости реакций сравниваются

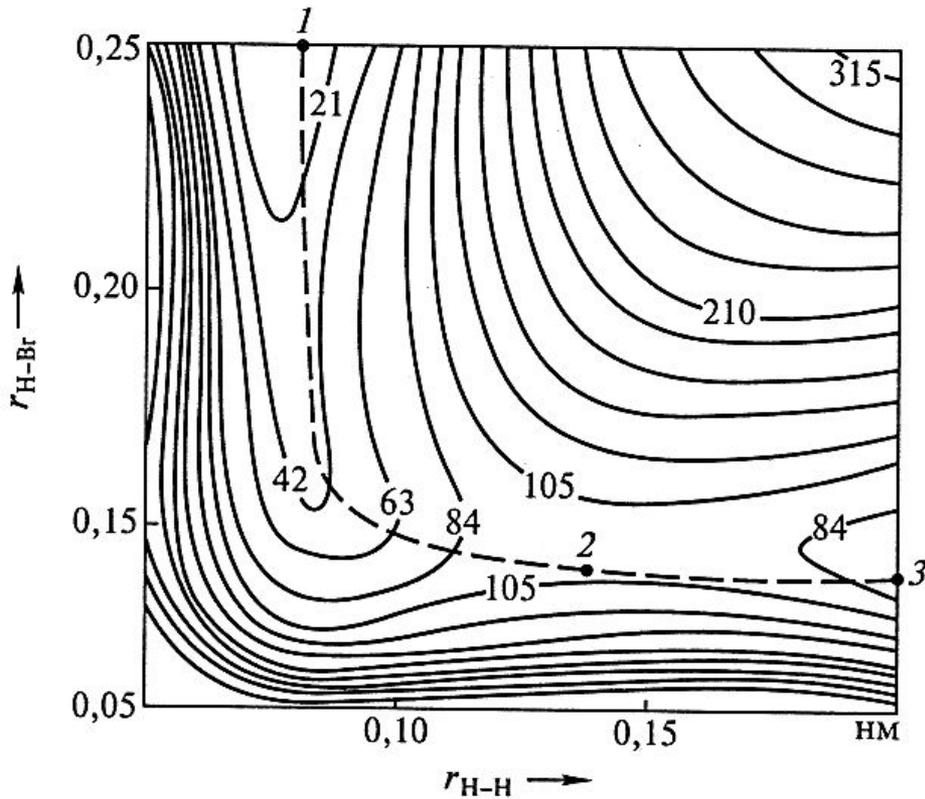
$$\begin{aligned} v_{np} &= v_{обр} & k[A][B] &= k'[AB] & \text{или} \\ \frac{k_{np}}{k_{обр}} &= \frac{[AB]}{[A][B]} & \frac{k_{np}}{k_{обр}} &= K_c & K_c &= \frac{[AB]}{[A][B]} \end{aligned}$$

Однако для произвольной химической реакции $aA + bB + \dots \rightleftharpoons cC + dD + \dots$

подобный вывод невозможен (стехиометрические коэффициенты не отражают молекулярности реакции), $K_c = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$
однако само выражение константы равновесия верно

Зависимость скорости реакции от температуры

Предварительно рассмотрим элементарный процесс взаимодействия частиц H_2 и Br :



Поверхность потенциальной энергии
системы $\text{H}_2 + \text{Br}$

1 – начальное состояние системы, 2 – переходное состояние, 3 – конечное состояние

Зависимость скорости реакции от температуры

В подавляющем большинстве случаев скорость реакции с повышением температуры увеличивается.

Пример:

Реакцию $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ осуществить хотя бы на 15%

при 20°C можно лишь за 54 миллиарда лет,

при 500 °C - за 50 минут,

а при 700 °C - мгновенно !

«Температура у (**неверный ответ!**) чаще соударяются»

???

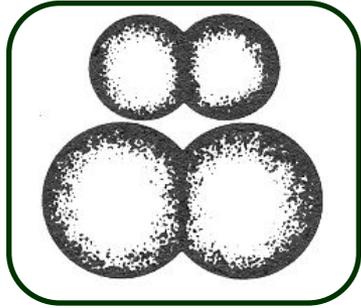
1. при $\Delta T = 10^\circ$ скорость движения частиц возрастает лишь на 1-2%
2. при равных концентрациях реагентов скорости реакций разные
3. непонятно действие катализатора и его специфичность и т.д.

Молекулы газов сталкиваются очень часто, но лишь небольшая часть из них («**активные столкновения**») заканчиваются результативно

Физический смысл предэкспоненциального множителя A : $A = Z \cdot P$

Z – число, пропорциональное количеству соударений (зависит от размера и массы частиц)

P – стерический множитель (показывает вероятность благоприятных столкновений)



1

2



Энергия активации

- избыточная энергия молекул, необходимая для того, чтобы их столкновение привело к

образованию нового вещества

$E_a \leq 40$

кДж/моль

- с участием активных частиц (радикалов, атомов), ионные реакции в растворах

$40 \leq E_a \leq 120$

(кДж/моль)

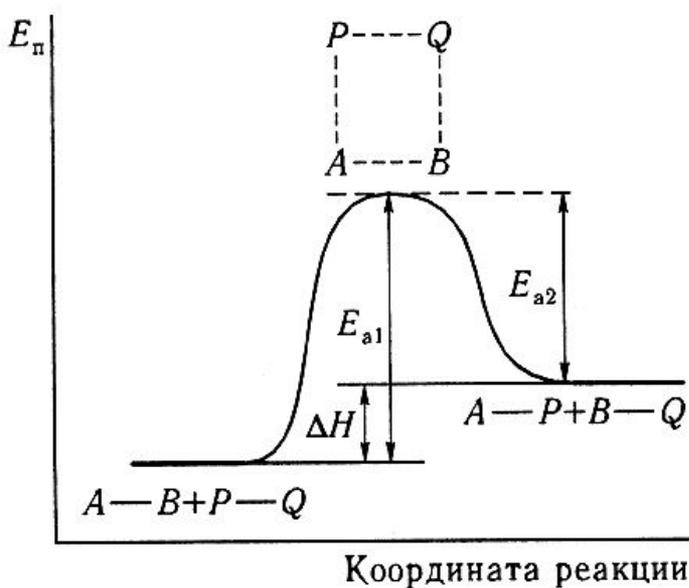
- большинство химических реакций, протекающих с измеримой скоростью

$E_a \geq 120$

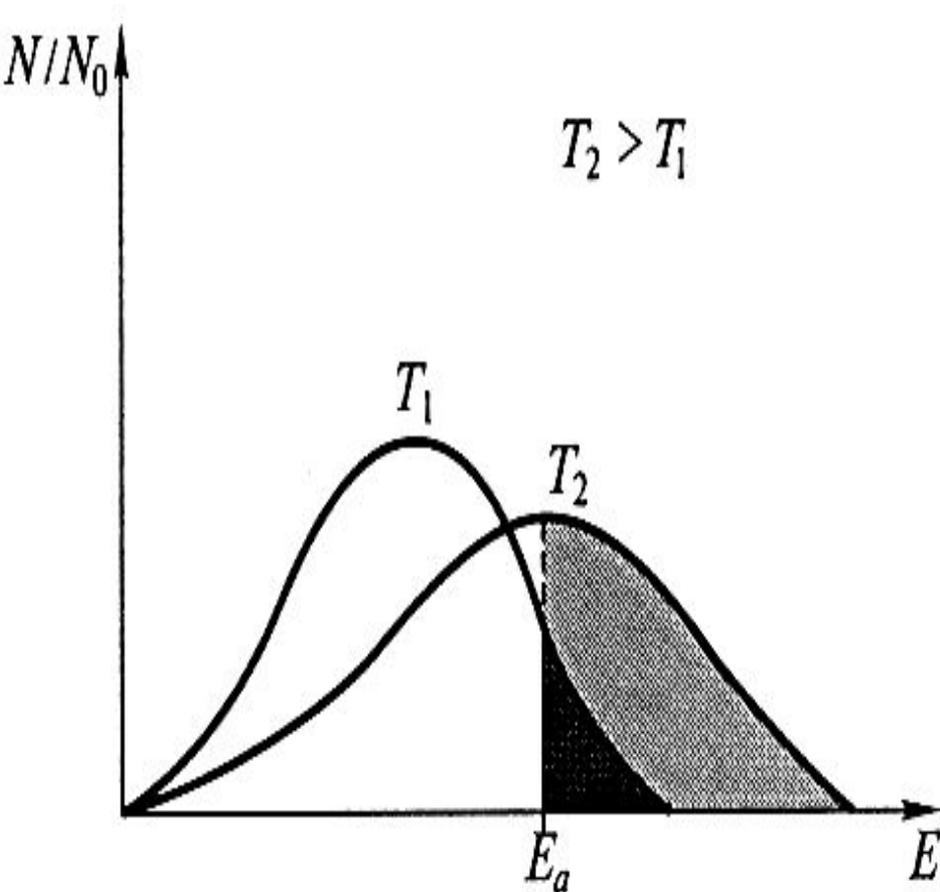
кДж/моль

- реакции с очень низкой скоростью (синтез аммиака при комнатной температуре)

«Активированный комплекс»



О влиянии температуры на скорость химической реакции с точки зрения молекулярно-кинетической теории



Распределение частиц по энергиям для T_1 и T_2 .
 N/N_0 - доля частиц с энергией E .

(E_a - энергия активации рассматриваемой реакции)

С повышением температуры все большее количество молекул приобретает $E \geq E_a$.

Это приводит к их более частым результативным столкновениям, и, в итоге – к росту скорости реакции.

Способы инициирования химических реакций:

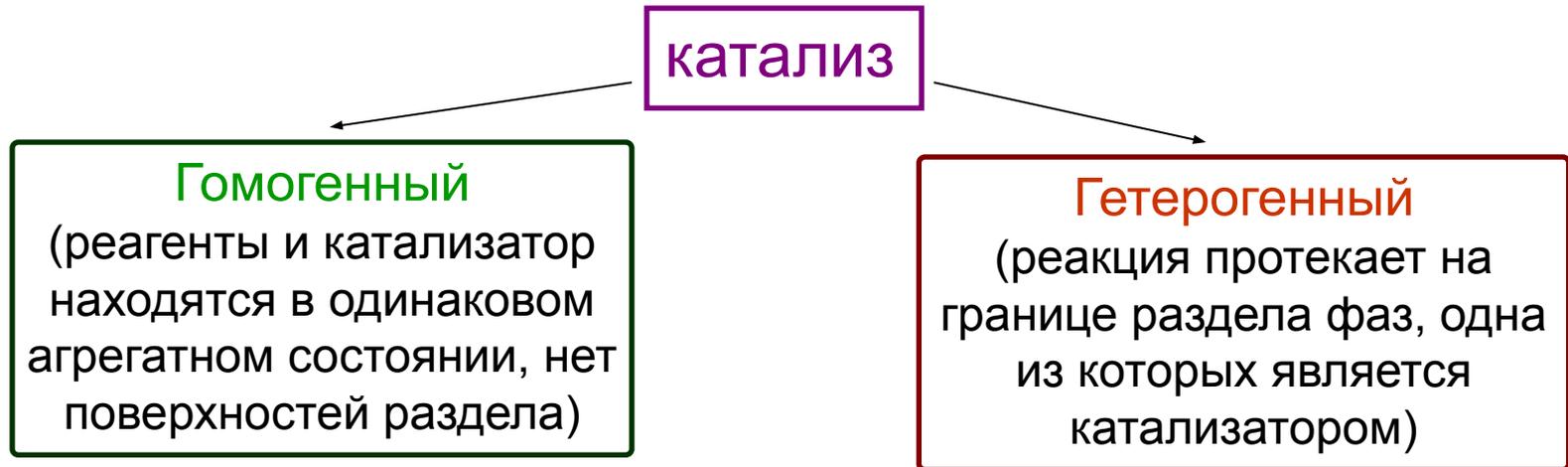
- нагрев (повышение энергии реагирующих частиц)
- фотохимическое инициирование (фотосинтез)
- радиоллиз (гамма-кванты – основа радиационной химии)
- механохимия (растирание, дробление – высокая поверхностная энергия)
- катализ

Катализ

- изменение скорости химической реакции в результате действия

катализатора

- вещества, **изменяющего скорость** определенной химической реакции, но **не расходующегося** в процессе взаимодействия



| Реакция | Катализатор | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------|
| | гомогенный | гетерогенный |
| $\text{SO}_2(\text{г.}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г.}) = \text{SO}_3(\text{г.})$ | NO (г.) | $\text{V}_2\text{O}_5(\text{тв.})$ |
| $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ж.}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г.})$ | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{р.})$ | $\text{MnO}_2(\text{тв.})$ |
| $\text{RCOOH}(\text{р.}) + \text{R}_1\text{OH}(\text{р.}) = \text{RCOOR}_1(\text{р.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ | $\text{H}_3\text{O}^+(\text{р.})$ | — |
| $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) = \text{C}_2\text{H}_6(\text{г.})$ | — | Ni (тв.) |



без катализатора:



$$E_{\text{акт}} = E_{\text{a1}}$$

с катализатором:

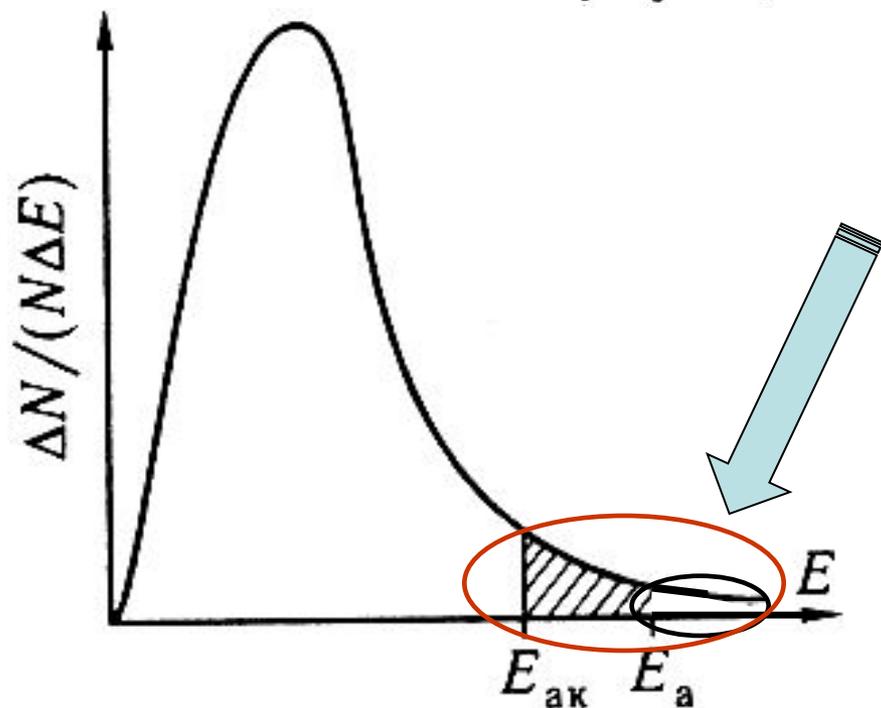


$$E_{\text{акт}} = E_{\text{a2}}$$



$$E_{\text{акт}} = E_{\text{a3}}$$

$$E_{\text{a2}} \text{ и } E_{\text{a3}} \ll E_{\text{a1}}$$



$$E_{\text{акт}}^{\text{каталит.}} < E_{\text{акт}}^{\text{некаталит.}}$$

- поэтому больше молекул обладают запасом энергии $E_{\text{ак}} < E_{\text{a}}$

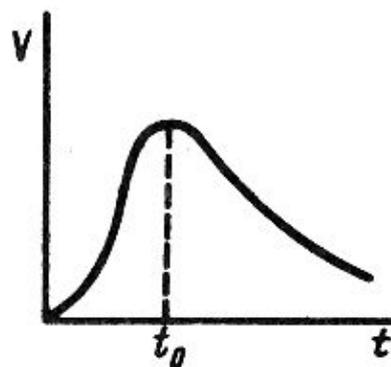
Для обратимой реакции катализатор не смещает равновесие и не влияет на константу равновесия, а лишь ускоряет процесс достижения равновесного состояния.

ингибирование

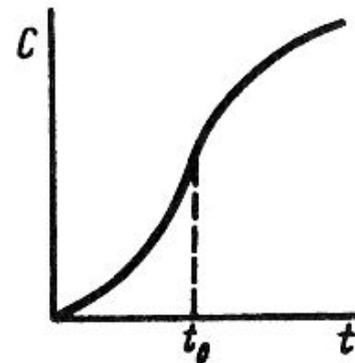


ингибиторы – «отрицательные»
катализаторы

Автокаталитические процессы



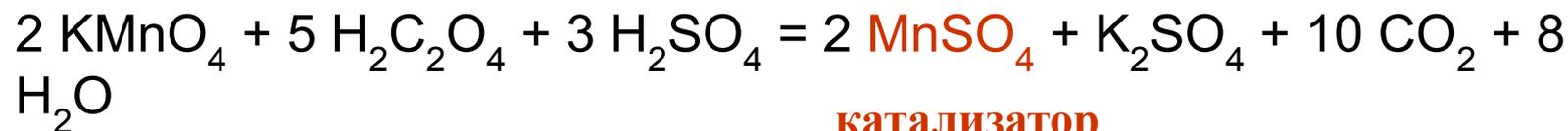
изменение
скорости



накопление
продуктов



появление воды резко ускоряет
прямую реакцию



катализатор

Реакцию можно ускорить, добавляя соль Mn(II) в изначальную смесь

Гомогенный катализ

в газовой фазе – рассмотрен выше на примере реакции $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ (Кт NO)

в водной фазе – примеров очень много

$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, катализаторы: ионы I^- , оксоанионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MoO_4^{2-} , WO_4^{2-}

ионы I^- :

Стадия 1: H_2O_2 (водн.) + I^- (водн.) \rightarrow H_2O (ж.) + IO^- (водн.)

Стадия 2: H_2O_2 (водн.) + IO^- (водн.) \rightarrow H_2O (ж.) + O_2 (г.) + I^- (водн.)

оксоанионы: за счет образования с H_2O_2 промежуточных соединений сложного состава

Гетерогенный катализ

Процессы идут на границе раздела фаз, поэтому для объяснения привлекают теорию адсорбции

Адсорбция – накопление молекул на поверхности раздела фаз (в катализе – на «активных центрах» на поверхности катализатора).

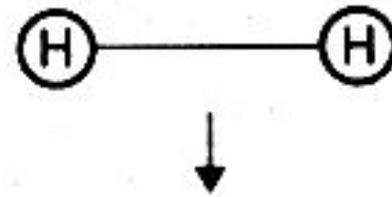
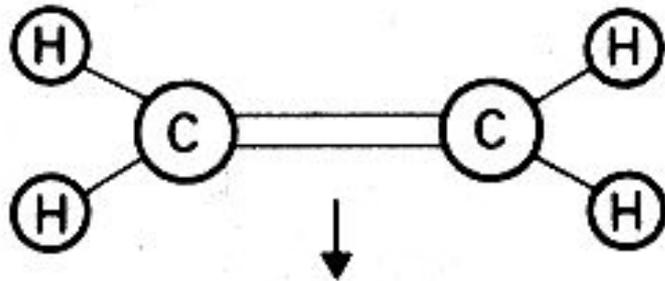
Различают *физическую* адсорбцию (силы ВВВ) и *химическую* (хемосорбция)



Водород адсорбируется в виде атомов на большом количестве активных центров на тонкоизмельченных частицах металлического никелевого катализатора

Рассматривают пять стадий:

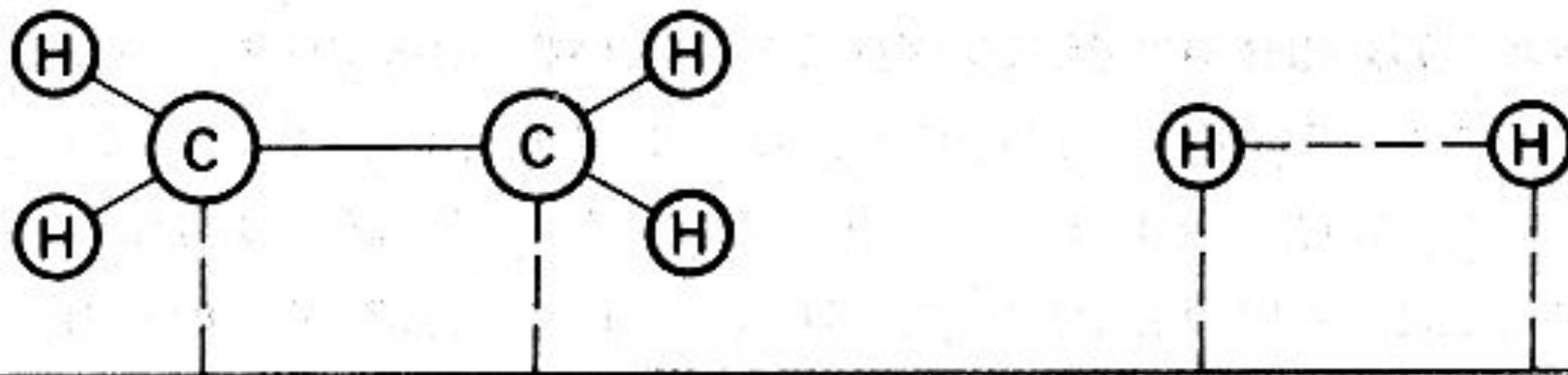
1. Диффузия



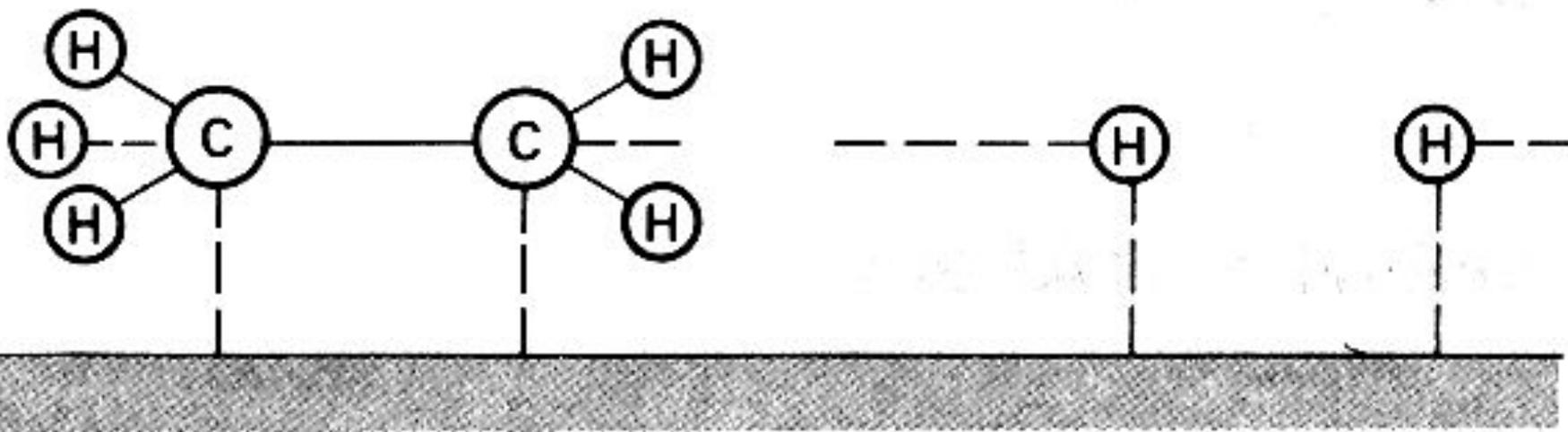
Активный
центр

Поверхность никеля

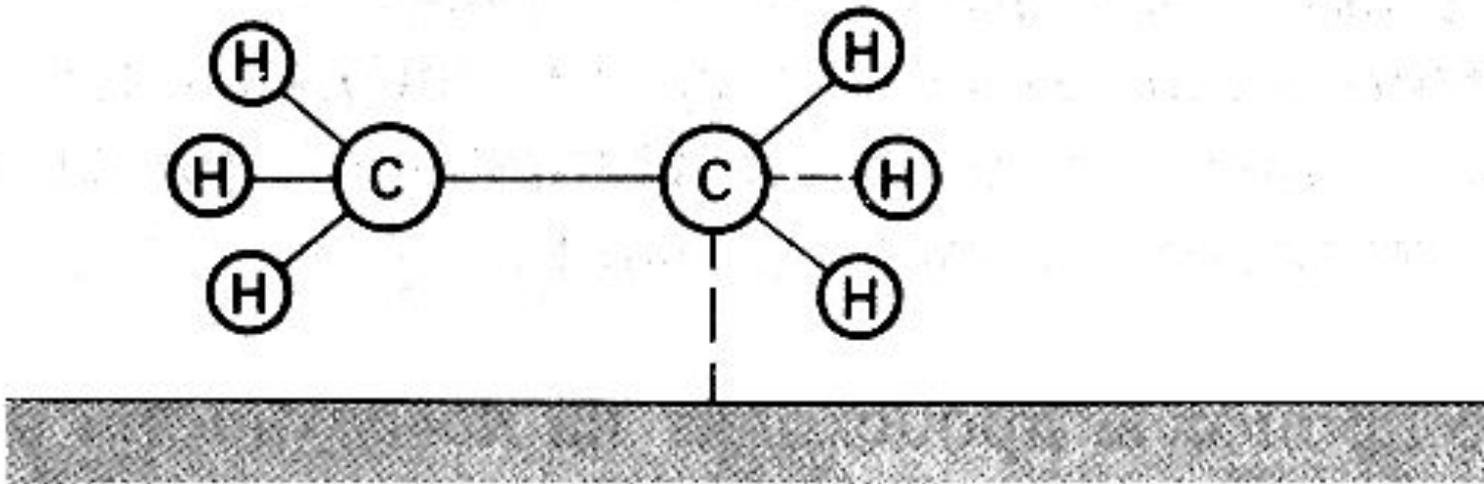
2. Адсорбция



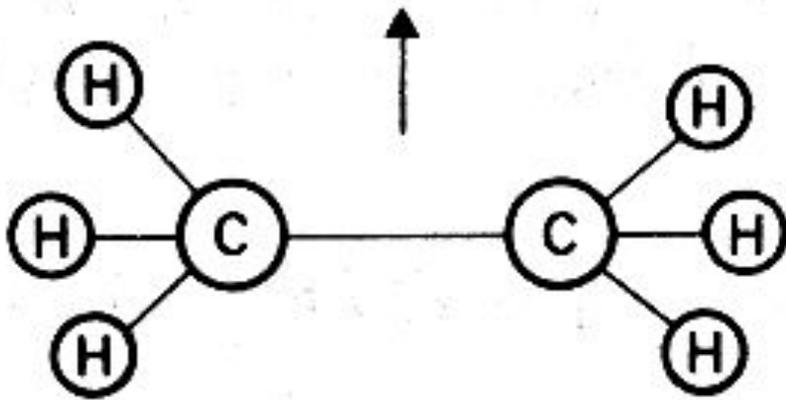
3. Реакция



4. Десорбция

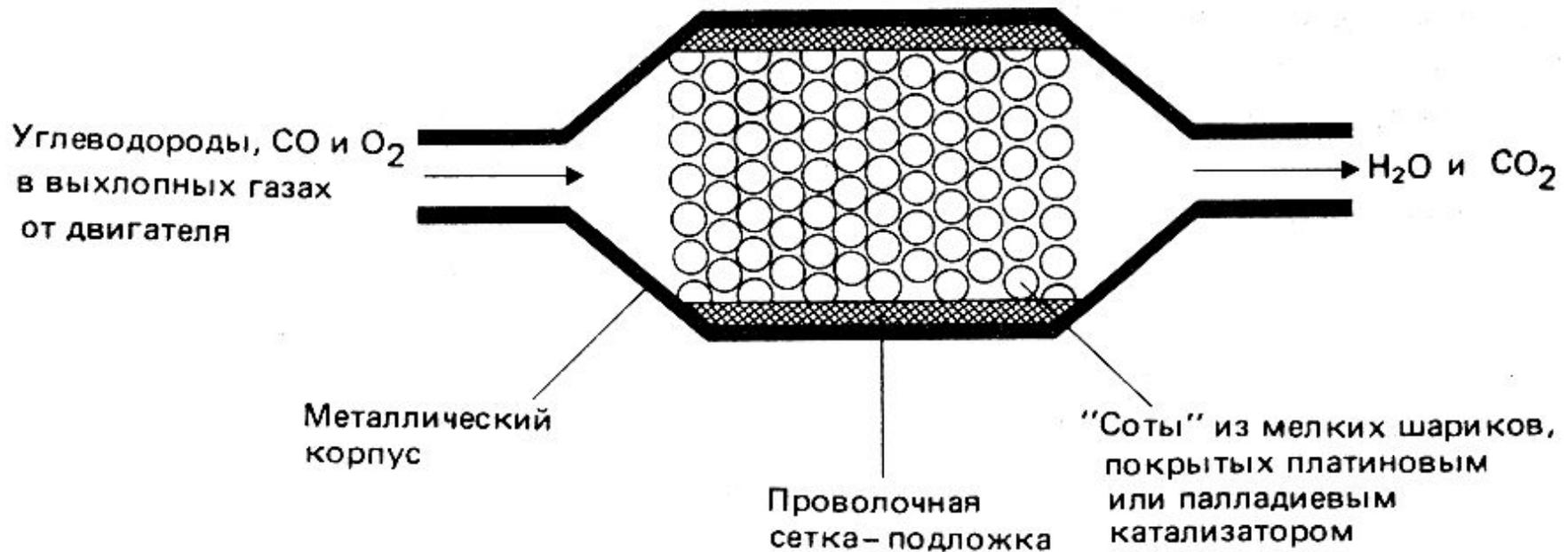


5. Диффузия



Применение гетерогенного катализа

в каталитическом преобразователе выхлопных газов автомобилей:



Активность катализатора зависит от присутствия посторонних веществ:

- **промоторы** – не обладают каталитической активностью, но увеличивают активность катализатора;
- **каталитические яды** – способствуют снижению активности катализатора вплоть до полной ее потери. Отравление катализатора бывает обратимым (восстанавливается после пропускания свежей порции реакционной смеси) и необратимым (требуется замена катализатора).

Скорость реакции в гетерогенных системах

Для реакций в гетерогенных системах очень важны процессы переноса

Три основных стадии гетерогенных реакций:

1. Подвод реагирующего вещества к поверхности.
2. Химическая реакция на поверхности.
3. Отвод продукта реакции от поверхности.

Горение угля

Низкая E_a , скорость реакции определяется подводом кислорода к углю и отводом CO_2 (способствуют перемешивание, поддув).

Лимитирующими являются стадии 1 и 3.

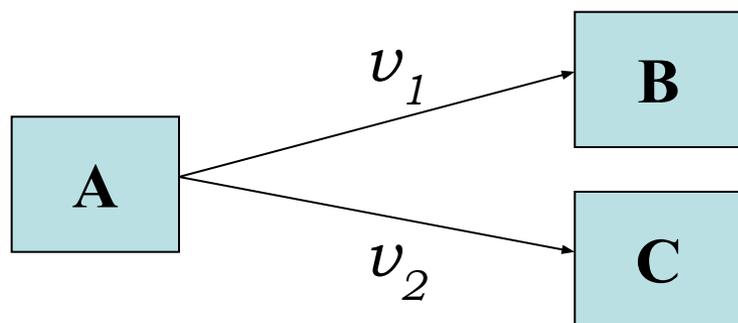
Окисление железа

Высокая E_a , скорость реакции определяется скоростью образования оксида железа (поддув кислорода и перемешивание не ускоряют процесса).

Лимитирующей является стадия 2.

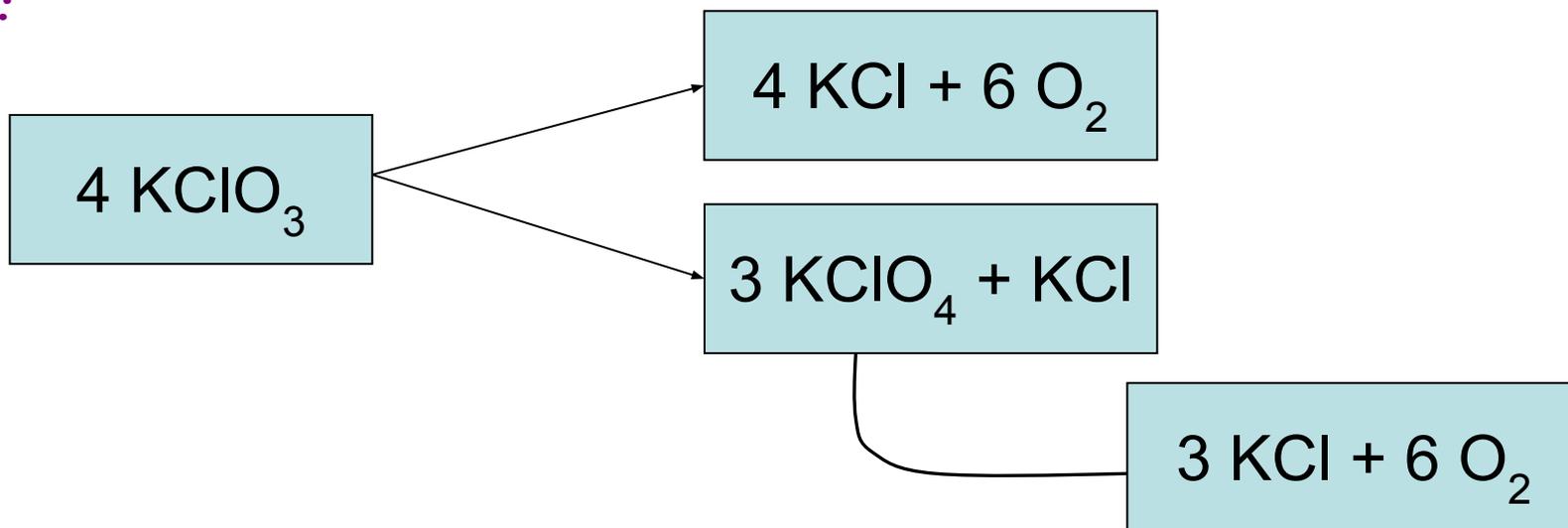
Кроме обратимых реакций известны и иные сложные процессы, состоящие из двух или более простых реакций:

параллельные реакции

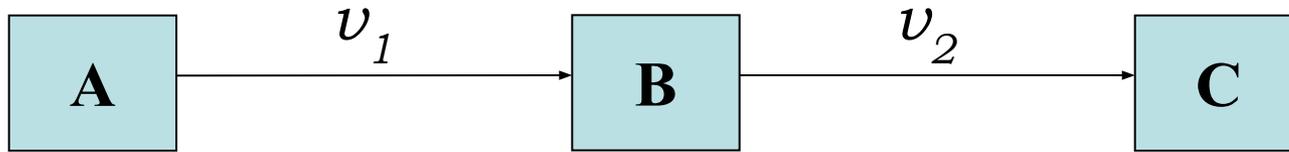


$$v = v_1 + v_2$$

Пример:



последовательные реакции



лимитирующая стадия

*если $v_1 < v_2$,
то $v = f(v_1)$*

сопряженные реакции (химическая индукция)



когда одна из реакций индуцируется другой

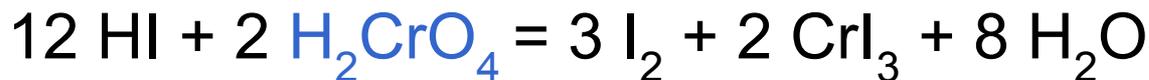
Пример:



Однако в присутствии оксида железа(II) протекает первая реакция



которая вызывает протекание другой



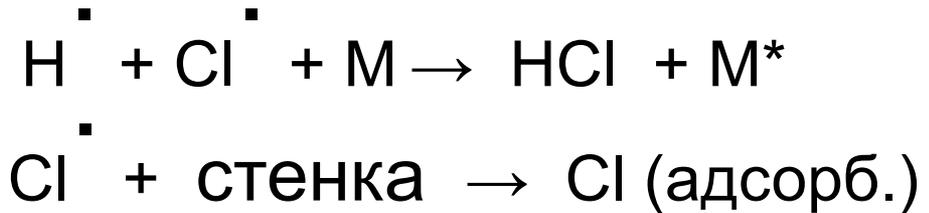
Это нельзя свести к параллельной реакции, потому что такие реакции протекают только в сложных системах – взаимодействие идет через несколько последовательных промежуточных стадий

Продолжение цепи

1. $\text{Cl}^\bullet + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}^\bullet$
2. $\text{H}^\bullet + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^\bullet$
3. $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet \rightarrow \text{CH}_2\text{CHO}^\bullet$
4. $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}^\bullet$

Обрыв цепи

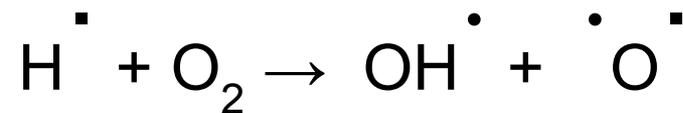
- свободные связи исчезают



Разветвление цепи

Зарождение цепи

ВМЕСТО ОДНОЙ СВОБОДНОЙ СВЯЗИ



- образуются три.

