

# Химия

Элементы термодинамики.  
Кинетика химических реакций.

# Основные понятия термодинамики

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

# Основные понятия термодинамики

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

Выделяют следующие типы систем:

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

# Основные понятия термодинамики

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

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

Переход системы из одного состояния в другое называется процессом.

# Основные понятия термодинамики

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

$$PV = nRT$$

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

# Основные понятия термодинамики

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

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

В химии используются следующие функции состояния:

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

# Внутренняя энергия системы

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

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

# Изменение внутренней энергии системы

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

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

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

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

# Первый закон термодинамики

Первый закон т/д устанавливает связь между теплотой ( $Q$ ) изменением внутренней энергии ( $\Delta U$ ) и работой:

$$Q = \Delta U + A$$

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

# Частные случаи первого закона термодинамики

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

# Первый закон т/д при изобарных условиях.

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

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

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

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

Несложно видеть, что функции состояния можно попарно объединить:

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

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

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

$$Q_p = \Delta H$$

# Первый закон термодинамики при изохорных условиях

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

$$Q_V = \Delta U$$

Аналогично, для изохорного процесса теплота приобретает свойства функции состояния.

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

Поскольку большинство реакций протекают при изобарных условиях, то энергетический эффект реакции оценивается изменением энтальпии  $\Delta H$ .

# Тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса.

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

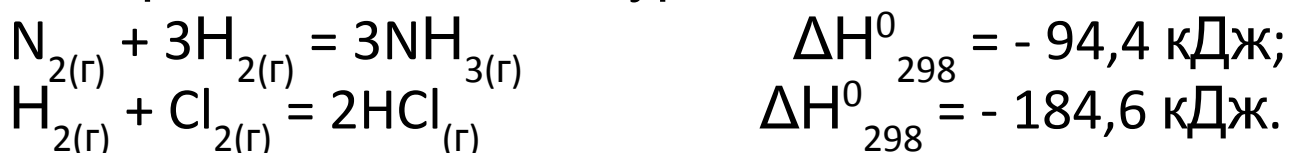
Закон Гесса: тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит лишь от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции.

# Термохимия

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

# Термохимические уравнения

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



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

В термохимии выделяют два вида процессов – экзотермический (значение энтальпии и внутренней энергии падает,  $\Delta\text{H}$  и  $\Delta\text{U}$  отрицательны, тепловой эффект реакции положителен) и эндотермический (значение энтальпии и внутренней энергии растет,  $\Delta\text{H}$  и  $\Delta\text{U}$  положительны, тепловой эффект реакции отрицателен).

# Следствия из закона Гесса

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

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

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

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

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

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

# Следствия из закона Гесса

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

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

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

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

# Энтропия

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

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

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

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

# Второй закон термодинамики

В изолированной системе самопроизвольно процессы протекают в сторону увеличения энтропии.

$$\Delta S > 0$$

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

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

# Свободная энергия Гиббса

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

$$G = H - TS$$

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

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

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

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

# Определение направления реакции через расчет энергии Гиббса.

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

# Кинетика химических реакций

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

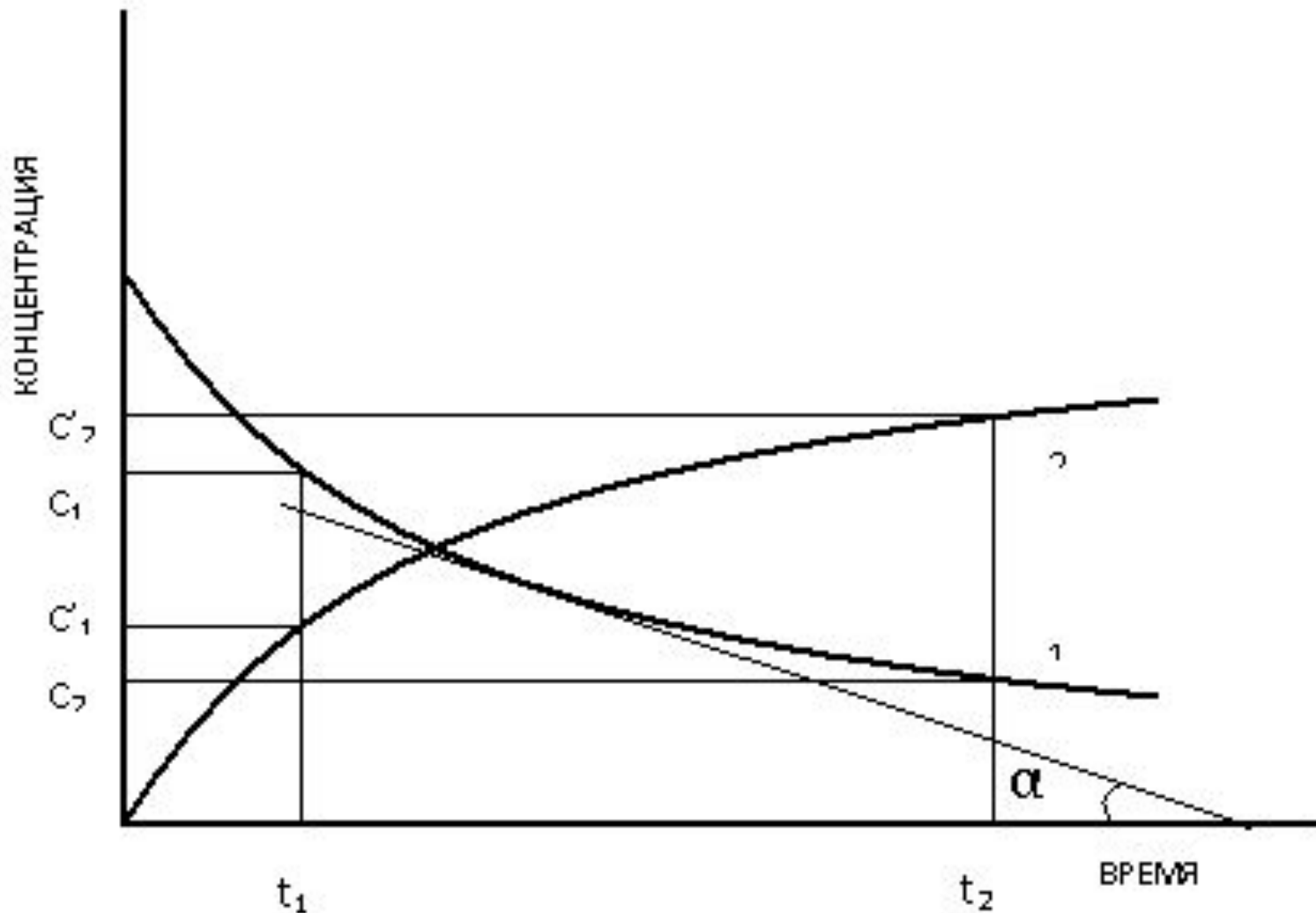
Различают гомогенные и гетерогенные химические реакции:

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

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

Скорость химической реакции измеряется изменением концентрации исходного вещества или продукта в единицу времени – моль/л\*сек или моль/см<sup>2</sup>\*сек.

# Истинная и средняя скорость реакции



# Истинная и средняя скорость реакции

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

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

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

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

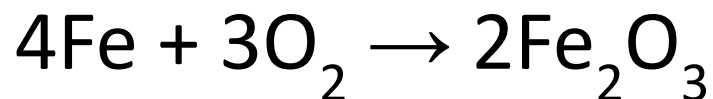
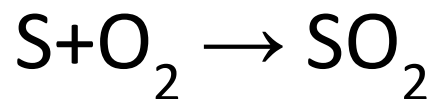
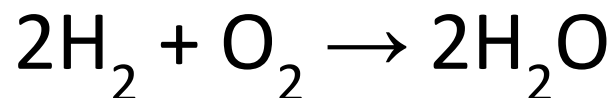
# Скорость реакции

Факторы, влияющие на скорость реакции:

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

# Влияние природы веществ на скорость химической реакции

В качестве примера возьмем реакцию окисления различных веществ:



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

# Влияние концентраций

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

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

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

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

# Константа скорости химической реакции.

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

- природы реагирующих веществ,
- температуры,
- присутствия катализатора

Константа скорости реакции не зависит от концентрации реагирующих веществ.

# Закон действующих масс для газов

Поскольку есть прямая связь между значением парциального давления концентрацией вещества:

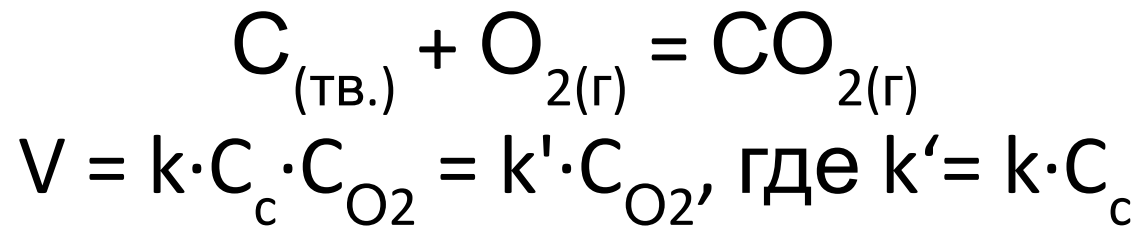
$$P_i V = \left( \frac{m_i}{M_i} \right) RT; \quad P_i V = \nu_i RT, \quad \Rightarrow \quad P_i = C_i RT,$$

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

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

# Закон действующих масс для гетерогенных реакций

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



# Зависимость скорости химической реакции от температуры

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

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

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

Недостатки уравнения Вант-Гоффа очевидны:

- $\gamma$  подбирается эмпирически для каждой реакции, и не имеет физического смысла
- уравнение Вант-Гоффа работает в ограниченном интервале температур ( $10^0$ - $100^0\text{C}$ )

# Зависимость скорости химической реакции от температуры

Уравнение Аррениуса:

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

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

$$A = p \cdot z$$

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

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

# Энергия активации

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

# Энергетическая диаграмма реакции



# Влияние катализатора

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

Явление ускорения химической реакции под воздействием катализатора называется катализом.

Реакция, которая протекает в присутствии катализатора называется каталитической.

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

# Механизм действия катализатора



# Задание на дом

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