

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

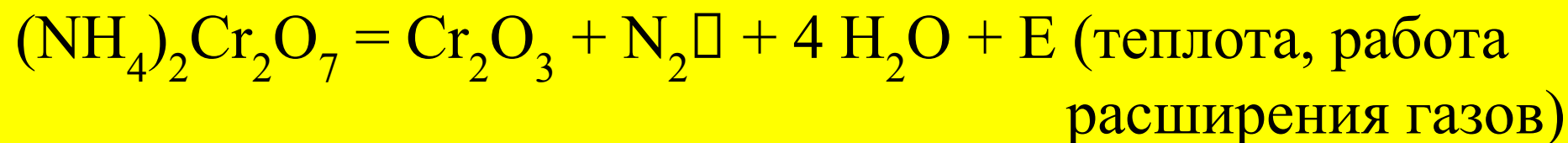
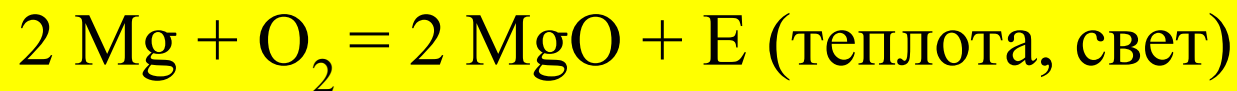
**тепловой эффект реакции,
скорость реакции, химическое
равновесие**

Химическая реакция

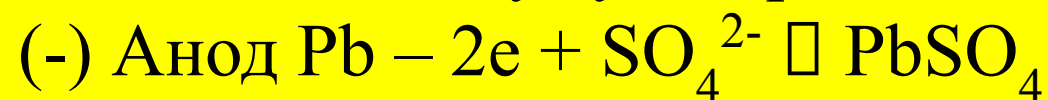
Химическая реакция сопровождается разрывом одних и образованием других химических связей, в ходе которых имеет место обмен различными видами энергии между реагирующими частицами, обмен электронами и ядрами атомов.

Поэтому реакция сопровождается выделением или поглощением энергии в виде теплоты, света, работы расширения образовавшихся газов.

Примеры реакций



Свинцовый аккумулятор:



химическая термодинамика позволяет

- 1. Определить тепловой эффект химических и физико-химических процессов.**
- 2. Определить возможность и критерии самопроизвольного протекания физических и физико-химических процессов.**
- 3. Определить степень превращения и условия равновесного состояния термодинамических систем.**

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

- **Теплота** – проявление кинетической энергии, связанное с движением атомов и молекул;
- **Термодинамическая система (ТС)** – отдельное тело или группа тел, состоящих из множества частиц, которые находятся во взаимодействии и обособлены от окружающей среды реальной или воображаемой оболочкой.

Открытая ТС

*Обменивается с
окружающей
средой теплотой
и работой*

Изолированная ТС

*Не происходит
обмена с
окружающей средой
теплотой и работой*

Основные понятия

- **Параметры состояния:** состав системы (характеризуемый одним или несколькими параметрами), температура, давление, объем.
- **Функции состояния** – функции, изменения которых зависят только от начального и конечного состояний системы и не зависят от пути перехода.

- Это

U внутренняя энергия,
H энтальпия,
S энтропия,
G энергия Гиббса

- **Функции процесса** – функции, зависящие от промежуточных значений. Это работа A , теплота Q

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Если к системе подводится теплота Q , то в общем случае, она расходуется на изменение внутренней энергии ΔU и на совершение работы A

$$Q = \Delta U + A$$

В любой изолированной системе запас энергии постоянен, т.е. **внутренняя энергия** является **функцией состояния**

Внутренняя энергия U химической системы

- **Кинетическая составляющая** – энергия движения на атомно-молекулярном уровне (движение молекул, колебания атомов, вращение электронов в атомах и т.д.)
- **Потенциальная составляющая** – энергия, заключенная в ядрах, энергия химических и межмолекулярных связей, энергия взаимного расположения атомов, ионов, молекул друг относительно друга в веществе, а также элементарных частиц в ядре.

Применение первого закона термодинамики

$$Q = \Delta U + A$$

к различным процессам.

Изохорные процессы. $V = \text{const}$, $\Delta V = 0$

$$A = p \cdot \Delta V$$

Т.к. $\Delta V = 0$, то и $A = 0$. Тогда

Q_v - изохорный тепловой эффект реакции

$$Q_v = \Delta U$$

Изобарные процессы. $p = \text{const}$, $\Delta p = 0$,

Q_p - тепловой эффект изобарного процесса ($P = \text{const}$). называют изменением энтальпии системы или энтальпией процесса

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1);$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1$$

$$Q_p = \underbrace{(U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1)}$$

H- энтальпия

$$H = U + p \cdot V;$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$Q_p = \Delta H$$

ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия – раздел химии, изучающий тепловые эффекты реакции.

Экзотермические реакции идут с выделением тепла ($\Delta H < 0$).



Эндотермические реакции идут с поглощением тепла ($\Delta H > 0$).



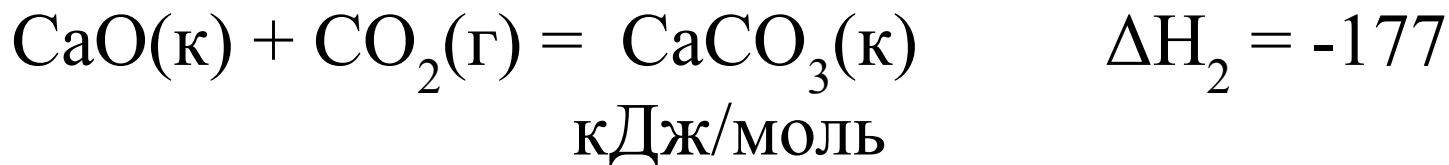
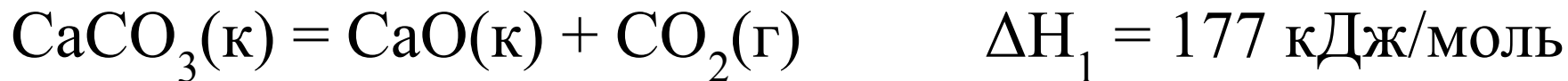
I Закон термохимии

1789-1794 г.г.

А-Л.Лавуазье (1743-1794),

П.Лаплас

Тепловой эффект образования данного вещества равен по величине и обратен по знаку тепловому эффекту реакции разложения этого вещества.



$$\Delta H_1 = - \Delta H_2$$

II Закон термохимии

1840 г.

Г.И. Гесс (1802-1850)

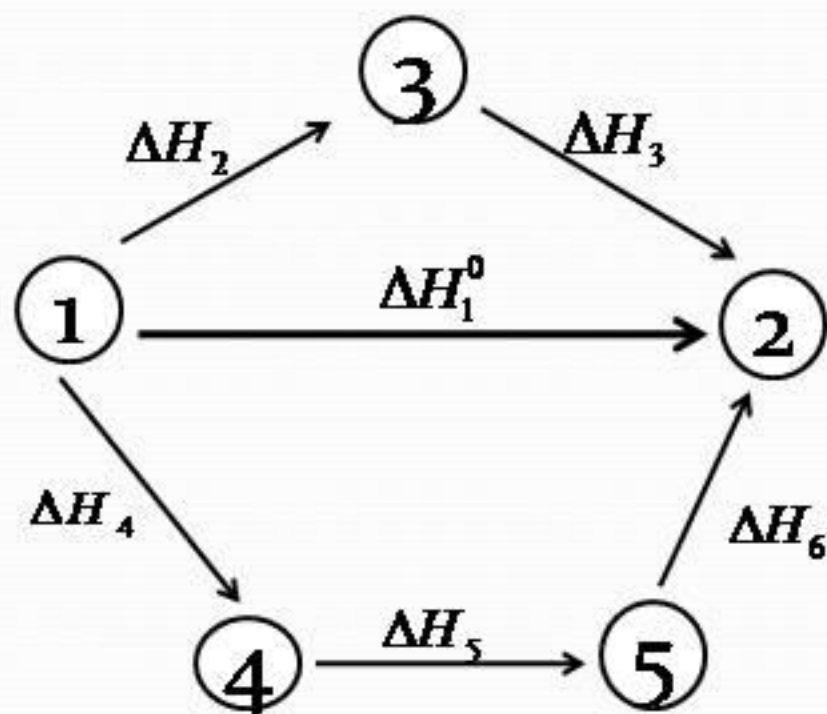
Гесс Герман Иванович



Гесс Г.И. (1802-1850)
– русский химик,
академик
Петербургской АН (с
1830 г.)

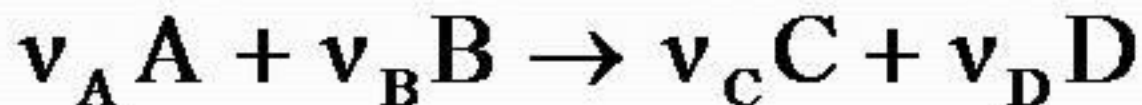
Закон Гесса

Тепловой эффект процесса (при постоянном давлении или объеме) не зависит от пути от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.



$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= \Delta H_2 + \Delta H_3 = \\ &= \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6\end{aligned}$$

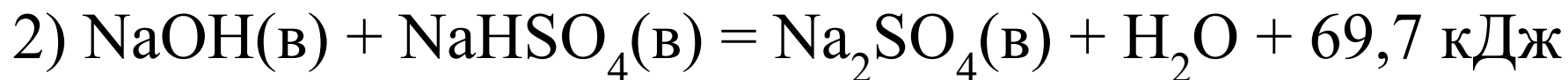
Следствия из закона Гесса



Тепловой эффект реакции равен разности сумм энтальпий образования продуктов и исходных веществ реакций с учетом их стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H_{\text{реакц}}^0 = \sum \nu_i \Delta H_{\text{обр}i}^0 (\text{прод}) - \sum \nu_j \Delta H_{\text{обр}j}^0 (\text{исх.в-ва})$$

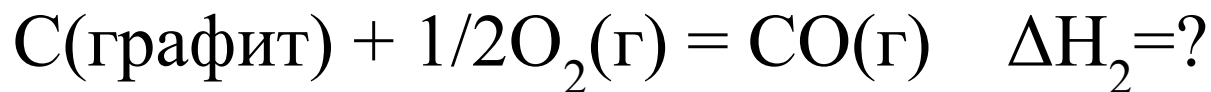
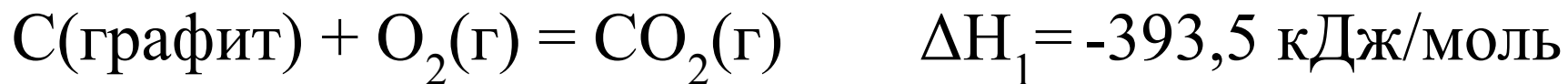
Расчет тепловых эффектов реакций электролитов необходимо производить для ионной формы реакции



$$Q_1 = Q_2 + Q_3$$

Значение законов термохимии

- Расчет ΔH реакции, не проводя самой реакции

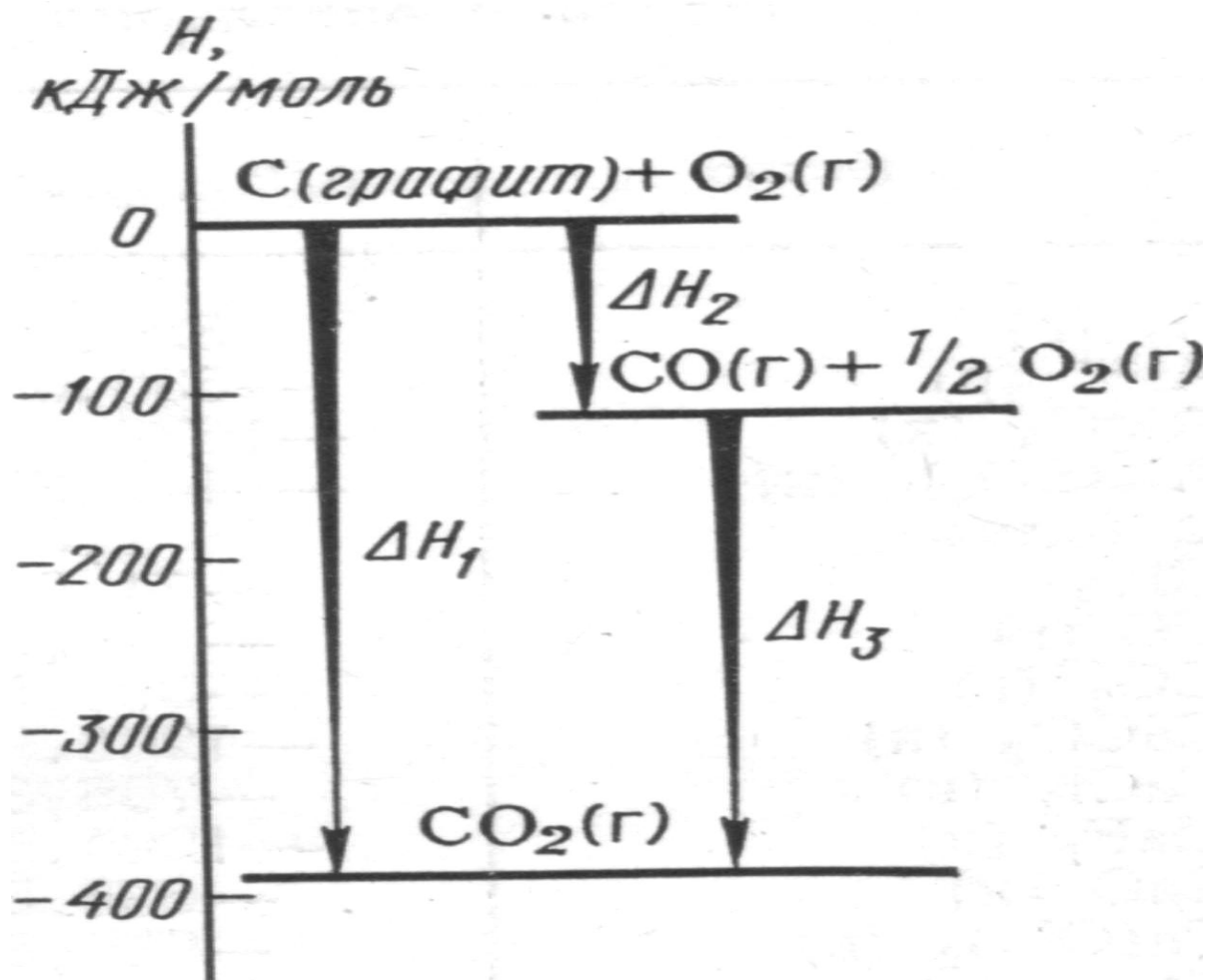


$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ (кДж/моль)}$$

Закон Гесса для расчета ΔH реакции

Энтальпий -
ная
диаграмма
процессов
окисления
графита и
СО

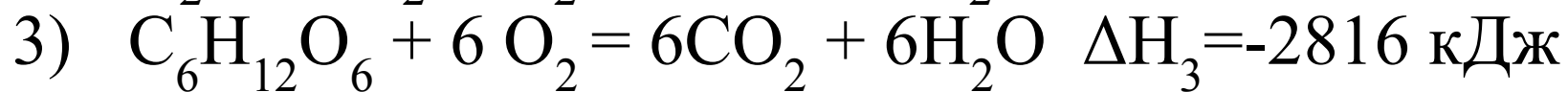
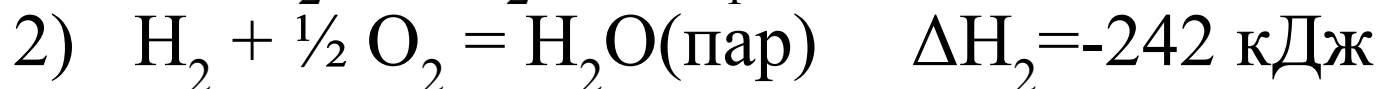
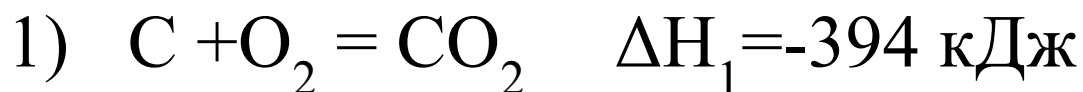


Энтальпию образования глюкозы нельзя определить
прямым методом:

$6\text{C} + 6\text{H}_2 + 3\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ($\Delta H_x = ?$) Такая реакция
невозможна

$6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$ ($\Delta H_y = ?$) Реакция идет в
зеленых листьях, но вместе с другими процессами

Комбинируем:

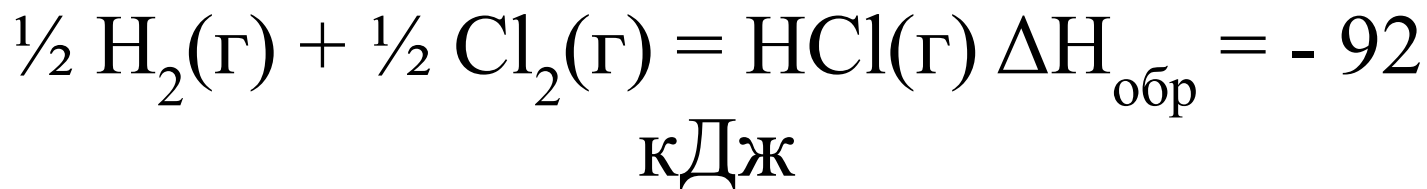
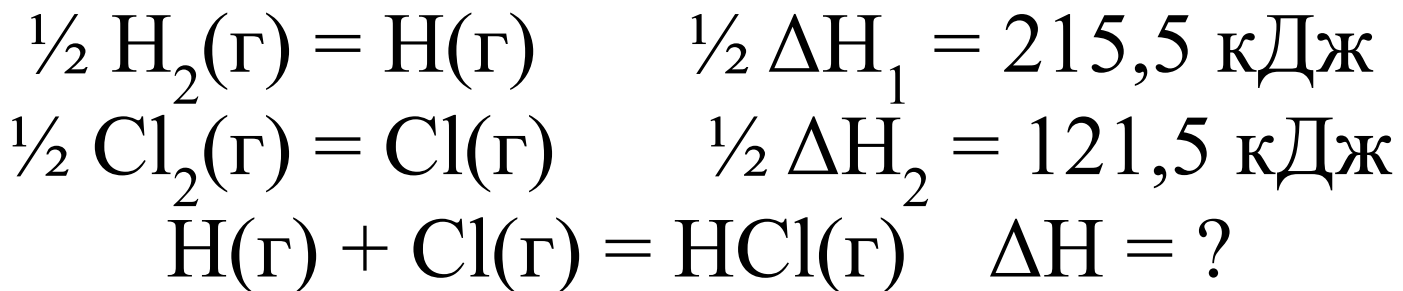


Тогда $\Delta H_x = 6 \Delta H_1 + 6 \Delta H_2 - \Delta H_3 = 6 (-394) + 6 (-242) -$
 $(-2816) = -1000$ кДж

Значение законов термохимии

- Расчет энергии связи

Энергия связи H-Cl



$$\begin{aligned}215,5 + 121,5 + \Delta \text{H} &= - 92 \\ \Delta \text{H} &= - 431 \text{ (кДж)}\end{aligned}$$

Значение законов термохимии

- Расчет энергии кристаллической решетки
- Расчет теплоты растворения вещества
- Расчет теплоты гидратации
- Расчет тепловых эффектов фазовых превращений

Термодинамическая система

Термодинамическая система —
совокупность тел, способных
энергетически взаимодействовать
между собой и с другими телами и
обмениваться между собой
веществом.

Состояние системы характеризуется давлением (P), температурой (T), объемом (V), массой (m), энергией (E). Эти параметры позволяют рассчитать или определить экспериментально ***термодинамические функции*** системы:

- 1) U – внутренняя энергия системы
- 2) H – энтальпия системы
- 3) S – энтропия системы
- 4) G – энергия Гиббса

1) $\Delta U = \Delta Q_v$ – изменение внутренней энергии

2) $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ – изменение энтальпии

3) $\Delta S = Q_{\min}/T$ – изменение энтропии

4) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ – изменение энергии Гиббса

Энтропия

Энтропия (S) – термодинамическая функция состояния, которая служит мерой беспорядка (неупорядоченности) системы

второй закон термодинамики

В изолированных системах энтропия самопроизвольно протекающего процесса увеличивается **$\Delta S > 0$**

Энтропия S [Дж/моль·К] -

Термодинамическая вероятность W – число микросостояний, характеризующих данное макросостояние системы

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

постулат Планка

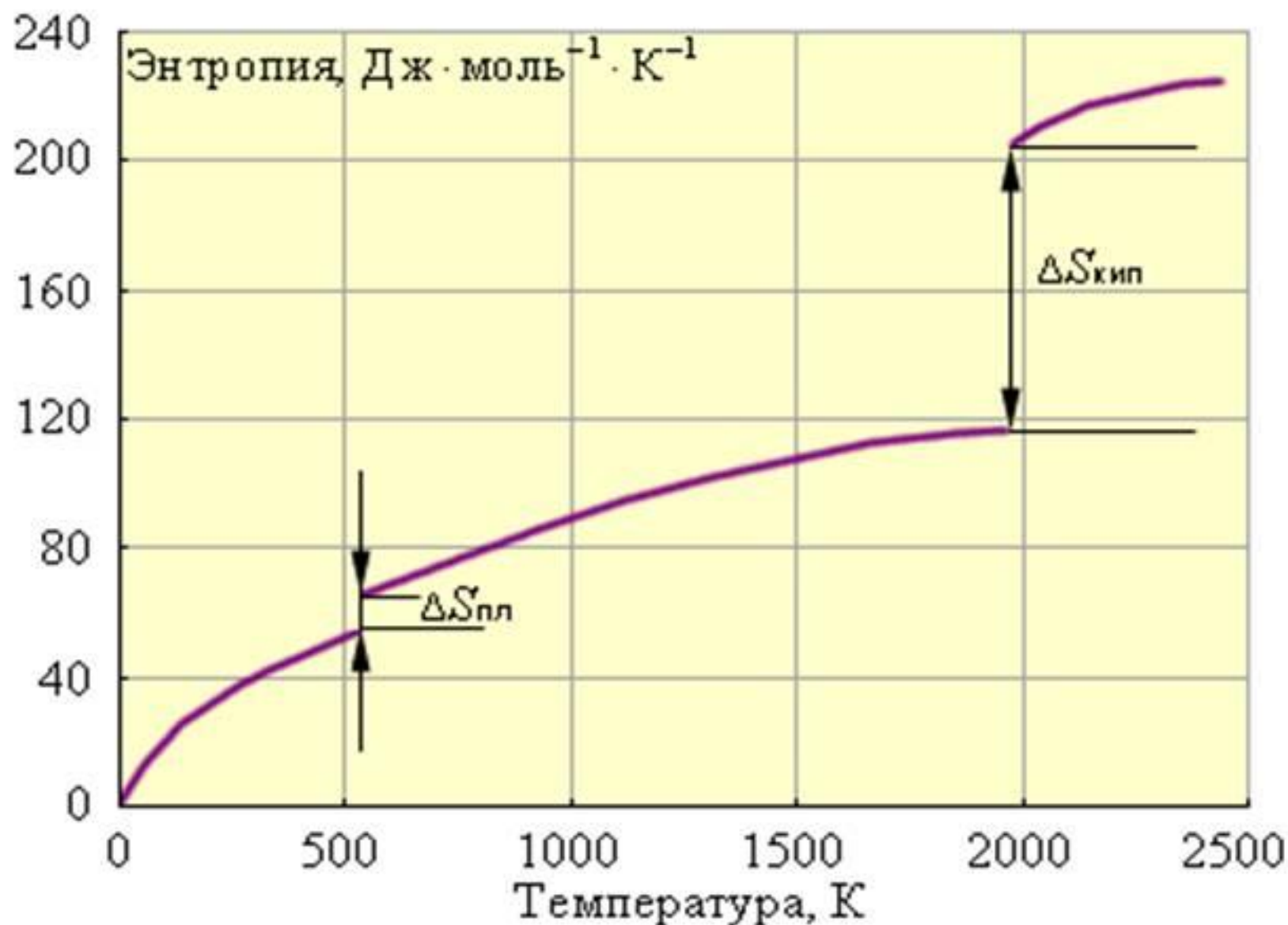
W – термодинамическая вероятность;

S – энтропия;

$R = 8,31$ Дж/моль·К;

Энтропия идеального кристалла ($W = 1$) при абсолютном нуле равна нулю

Зависимость энтропии от температуры



ЭНТРОПИЯ ЗАВИСИТ ОТ

- агрегатного состояния вещества. Энтропия увеличивается при переходе от твердого к жидкому и особенно к газообразному состоянию (вода, лед, пар).
- изотопного состава (H_2O и D_2O).
- молекулярной массы однотипных соединений (CH_4 , C_2H_6 , н- C_4H_{10}).
- кристаллической структуры (аллотропии) – алмаз, графит.

Энергия Гиббса

изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия Гиббса (G , кДж/моль):

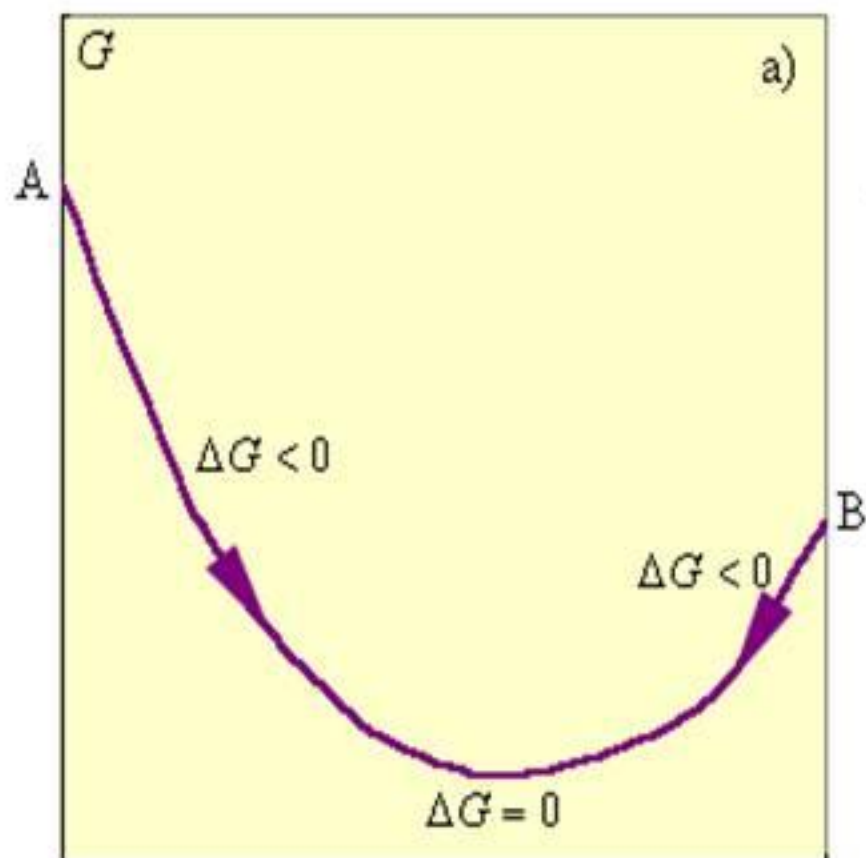
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Знак ΔG определяет направление реального процесса

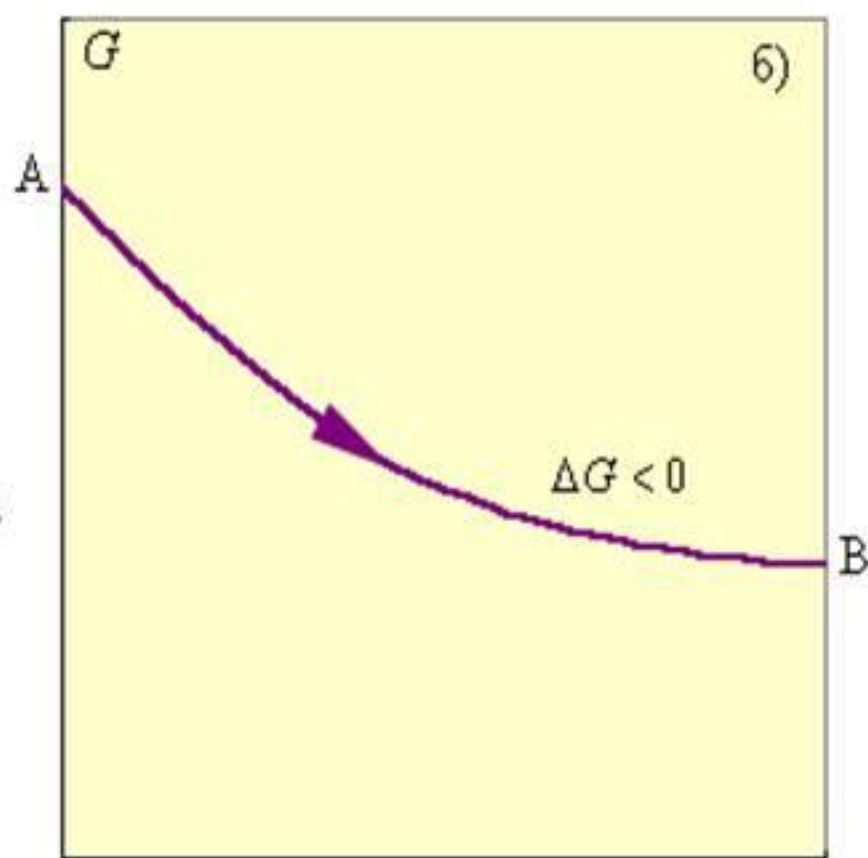
$\Delta G < 0$	реакция термодинамически разрешена
$\Delta G = 0$	равновесное состояние
$\Delta G > 0$	процесс термодинамически запрещен

Энергия Гиббса

обратимый процесс



необратимый процесс



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

энтальпия реакции включает свободную энергию Гиббса и «несвободную» энергию $\Delta S \cdot T$.

Энергия Гиббса, представляющая собой убыль изобарного ($P = \text{const}$) потенциала, равна максимальной полезной работе.

Уменьшаясь с течением химического процесса, ΔG достигает минимума в момент равновесия ($\Delta G = 0$)

энтропийный фактор $T \Delta S$

представляет ту часть энергии системы, которая при данной температуре не может быть превращена в работу.

Эта связанная энергия способна лишь рассеиваться в окружающую среду в виде тепла (рост хаотичности системы).

в химических процессах одновременно изменяются энергетический запас системы (энтальпийный фактор) и степень ее беспорядка (энтропийный фактор)

В случаях, когда $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ или $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$
знак ΔG зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$

Большинство реакций, протекающих при комнатной температуре самопроизвольно, экзотермичны. $\Delta H < 0$

Реакция возможна, если она сопровождается уменьшением изобарного потенциала;
При комнатной температуре, когда значение T невелико, значение $T\Delta S$ также невелико, и обычно изменение энтальпии больше $T\Delta S$.

Чем выше температура, тем больше $T\Delta S$, и даже эндотермические реакции становятся осуществимыми

- Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, то всегда $\Delta G < 0$ и реакция возможна при любой температуре.
- Если $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, то всегда $\Delta G > 0$, и реакция с поглощением теплоты и уменьшением энтропии невозможна ни при каких условиях

В остальных случаях ($\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ и $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$) знак ΔG зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$.

Стандартная энергия Гиббса образования вещества $\Delta G^0_{\text{обр}, 298}$ (кДж/моль)

- это изменение энергии Гиббса реакции образования одного моля вещества из простых веществ в их устойчивой модификации и агрегатном состоянии при стандартных условиях.

Если табличные значения $\Delta G^0_{\text{обр}, 298} < 0$, то вещество устойчиво и его можно получить напрямую из простых веществ.

Если табличные значения $\Delta G^0_{\text{обр}, 298} > 0$, то вещество неустойчиво и его нельзя получить напрямую из простых веществ, а можно получить только косвенным способом.

	$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	$\text{H}_2\text{S}_{(г)}$	$\text{H}_2\text{Se}_{(г)}$
$\Delta G^0_{\text{обр}, 298}$	- 228,45 (устойчиво)	-33,1	73,6 (не устойчиво)

условия некоторых возможных процессов

1	$\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$ $\Delta G < 0$	$C_2H_5-O-C_2H_5 + 6O_2 = 4CO_2 + 5H_2O$ (реакция возможна при любой температуре)
2	$\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0$	реакция невозможна
3	$\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0, \Delta G < 0$	$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ (возможна при низкой температуре)
4	$\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$ $\Delta G > 0, \Delta G < 0$	$N_2O_{4(г)} = 2NO_{2(г)}$ (возможна при высокой температуре).

Реакция идет самопроизвольно только при $\Delta G < 0$ ($p=\text{const}$, $t=\text{const}$).



Реакция идет самопроизвольно



Реакция не протекает самопроизвольно

$\Delta G < 0$ - реакция протекает
самопроизвольно

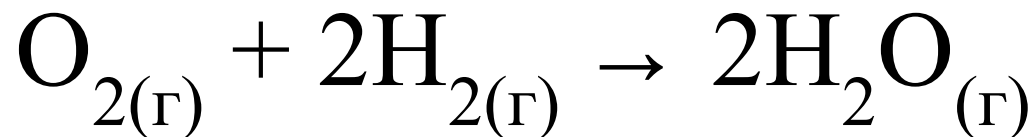
$\Delta G > 0$ - реакция не возможна

$\Delta G = 0$ — система находится в
равновесии

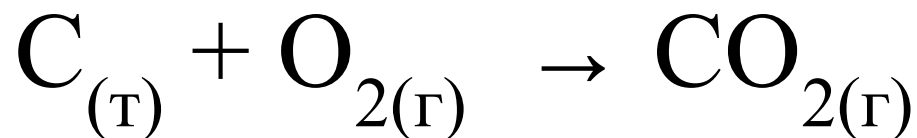
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика - раздел химии, изучающий скорость и механизм химических реакций.

Гомогенная реакция - все вещества находятся в одной фазе.



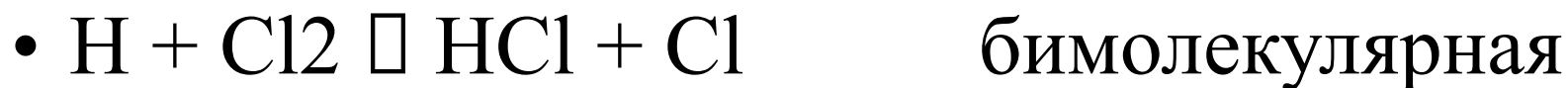
Гетерогенная реакция - имеются вещества в разных фазах, отделенных поверхностью раздела.



- Молекулярность реакции - число частиц, участвующих в элементарном акте.



мономолекулярная



тримолекулярная реакция

Скорость химических реакций

Реакции могут идти медленно. Например, реакции в горных породах (выветривание):



ортоглаз-

поташ

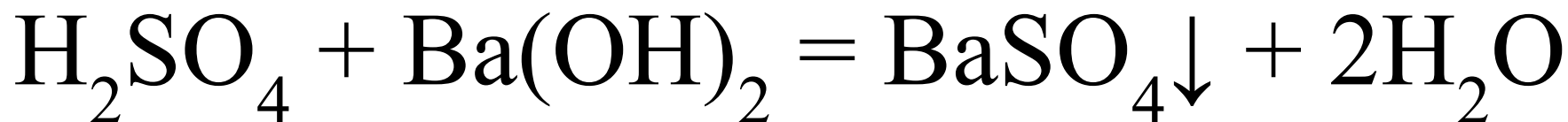
кварц

каолинит

полево-й шпат

Скорость химических реакций

Реакции могут идти быстро.
Например, реакции нейтрализации
в растворах.



Скорость химических реакций

$$V_{\text{гомог}} = - \frac{\Delta n}{V \Delta \tau} = - \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

$$V_{\text{гомог}} = - \frac{dC}{d\tau}$$

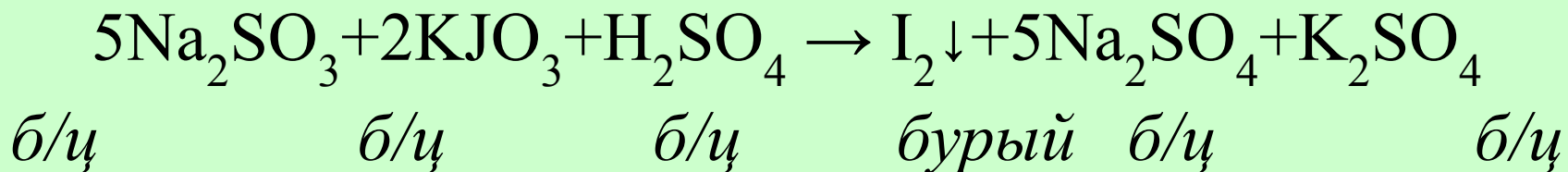
$$V_{\text{гетерог}} = - \frac{\Delta n}{S \Delta \tau}$$

Зависимость скорости реакции (V) от различных факторов

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, концентрации раствора (C), температуры (t), давления (p), ионной силы раствора, площади поверхности реагирующих веществ, скорости диффузии и других факторов.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Опыт



$V_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \text{Const}$, V_{KIO_3} = меняем:

$$C_1 > C_2 > C_3$$

$$\text{видим: } V_1 > V_2 > V_3$$

Выводы: а) $V = f(C)$; б) Чем больше концентрация раствора, тем выше скорость реакции

$$(C_1 > C_2 \text{ и } V_1 > V_2).$$

Зависимость скорости реакции от концентрации обусловлена числом столкновений реагирующих частиц в единицу времени в единице объема.

Закон действующих масс 1867 г.

*К.М.Гульдберг (1836-1902, Норвегия) и П.
Вааге(1833-1900, Норвегия)*

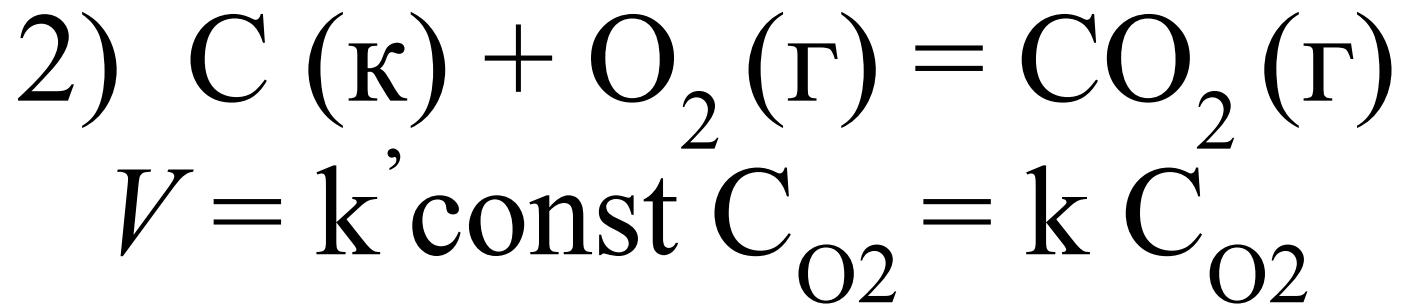
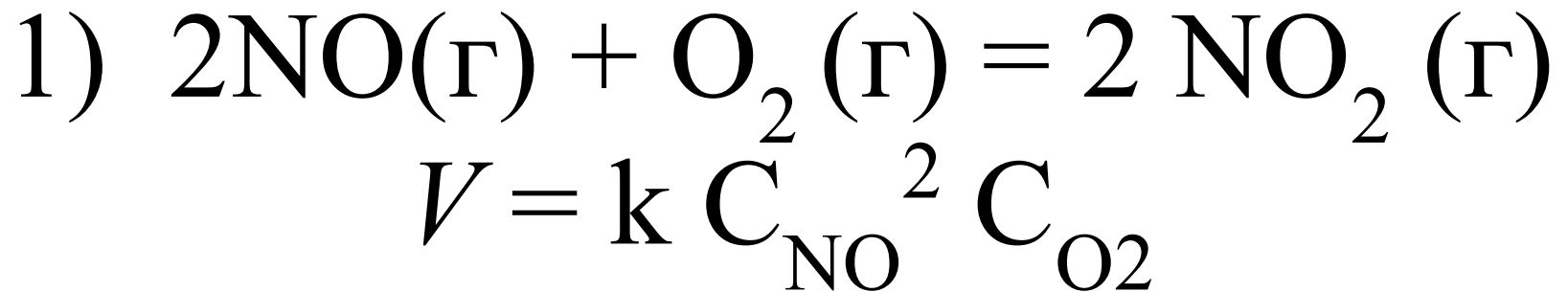
Для реакции: $A + B \rightarrow C$ (прямая реакция)

$$V_{\rightarrow} = k \cdot C_A \cdot C_B$$

Для реакции:

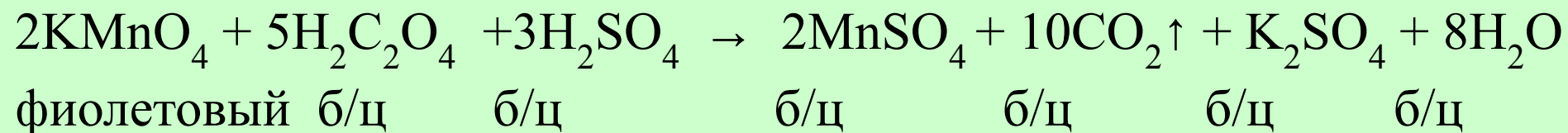


где: n_A, n_B - порядок реакции по веществам A, B, ..., который определяется экспериментально



Зависимость скорости реакции от температуры

Опыт



Имеем: $t_1 > t_2$; видим $V_1 > V_2$

Вывод: $V = f(t)$

Число столкновений реагирующих частиц не равно числу актов реакции.

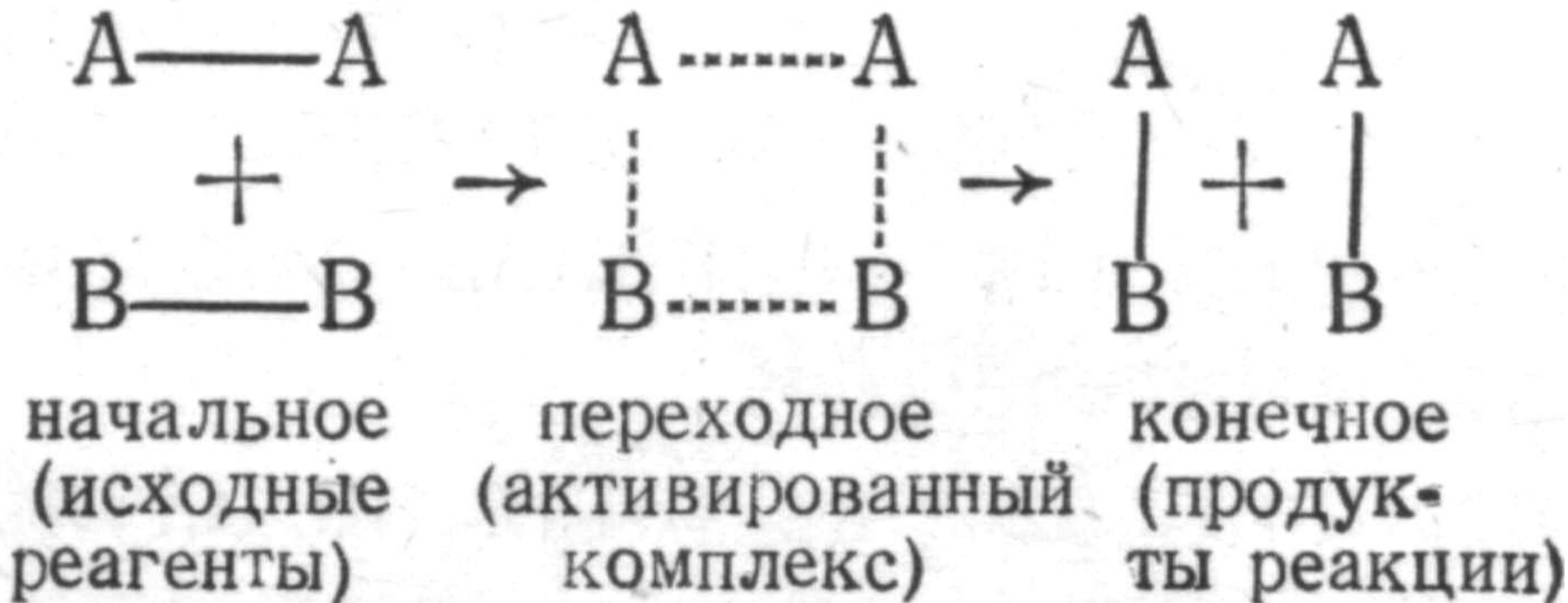
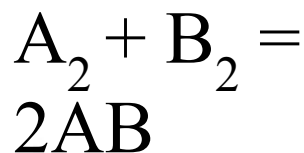
Увеличение скорости реакции при увеличении температуры обусловлено увеличением числа *эффективных столкновений* реагирующих частиц.

Энергия активации

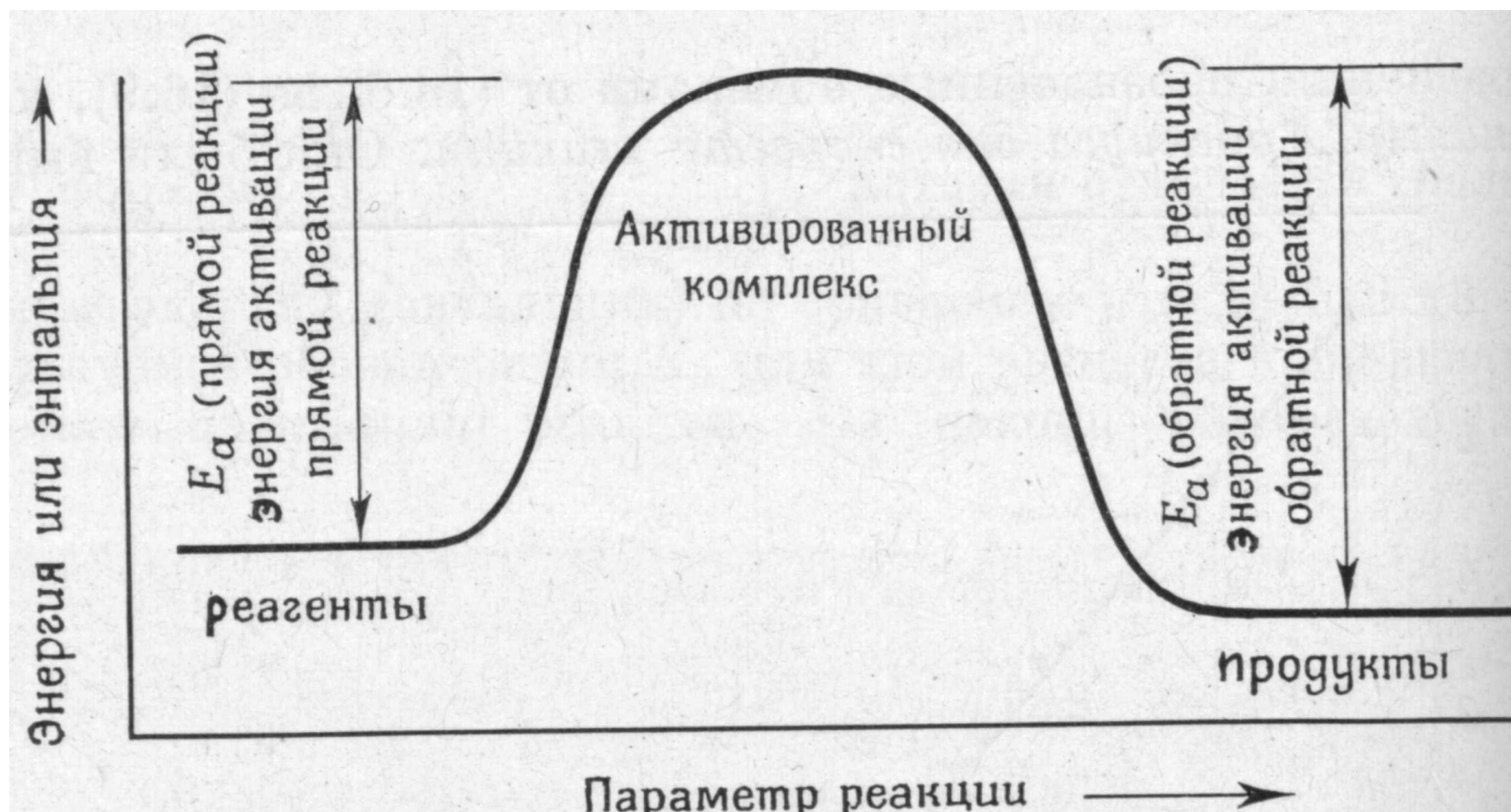
Энергия активации ($E_{\text{акт.}}$) – минимальная энергия, необходимая для того, чтобы столкновение частиц было эффективным

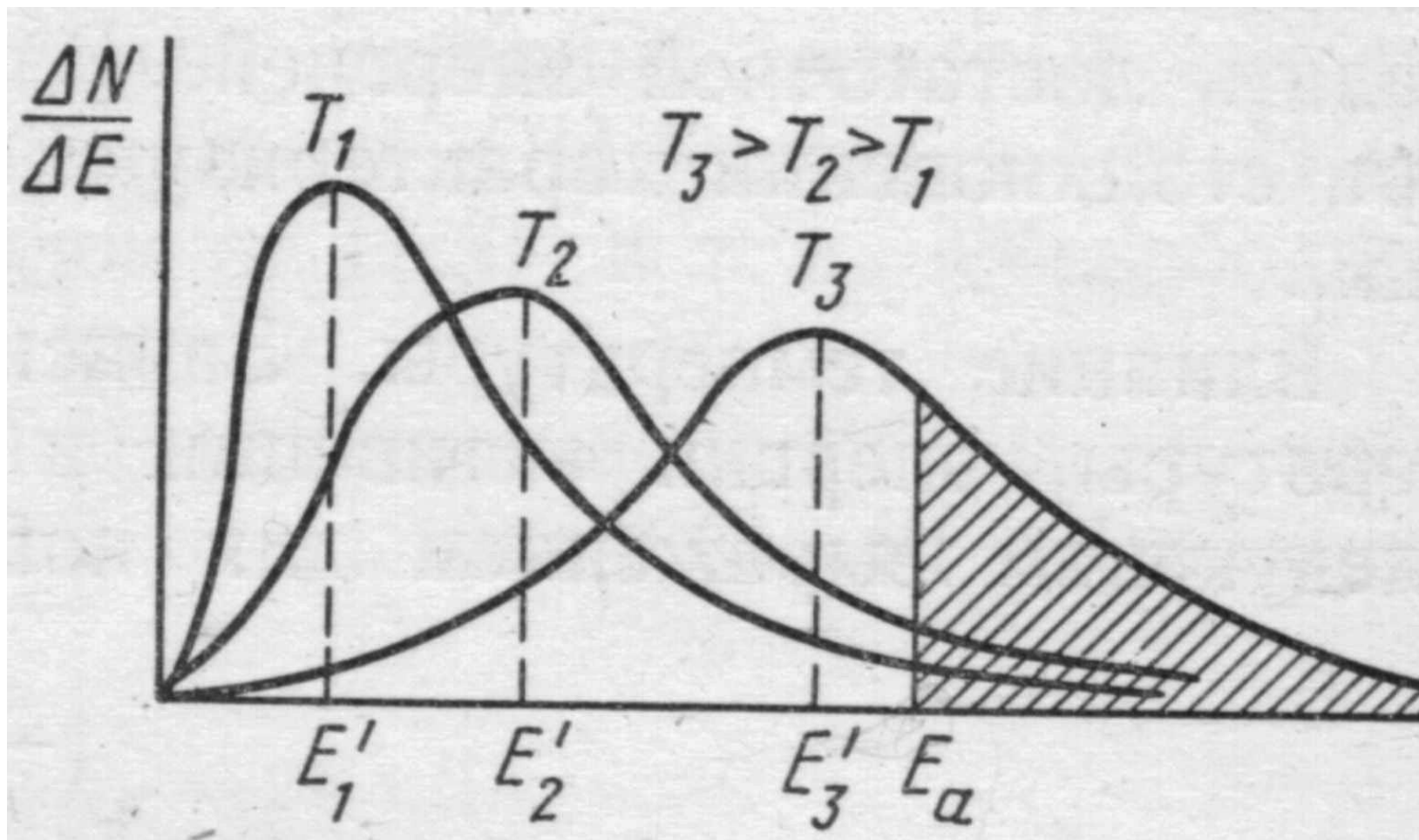
Энергия активации – это энергия, необходимая для образования **активированного комплекса** (нестабильной частицы переходного состояния).

Понятие об активированном комплексе



Понятие об активированном комплексе





При повышении температуры системы увеличивается число частиц (доля частиц), обладающих $E \geq E_a$.

Связь константы скорости реакции (k) с величиной энергии активации ($E_{\text{акт}}$) выражается **уравнением Аррениуса**:

,

где: k – константа скорости реакции, E – энергия активации.

Закон Вант-Гоффа

При повышении температуры на 10^0 скорость реакции возрастает примерно в 2-4 раза.

;

$\gamma = 2 \div 4$ - температурный коэффициент реакции.

Вант-Гофф Якоб Хендрик



Вант-Гофф Я.Х.

(1852-1911) -

голландский химик.

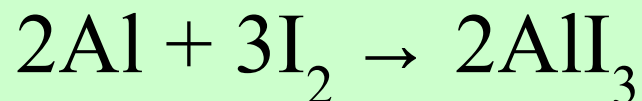
Нобелевская премия
1901 года (первая из
присужденных
премий по химии).

Зависимость скорости реакции от катализатора

Катализатор - вещество, не расходующееся в результате реакции, но влияющее на ее скорость (V)

Зависимость скорости реакции от катализатора

Опыт



катализатор - H_2O

Видим: смесь порошков (без катализатора)
– реакция не идет; в присутствии
катализатора (H_2O) – реакция идет бурно,
быстро.

Вывод $V = f(\text{катализатор})$.

Зависимость скорости реакции от катализатора

Катализатор снижает $E_{\text{акт.}}$
реакции за счет образования
других активированных
КОМПЛЕКСОВ.

Зависимость скорости реакции от катализатора

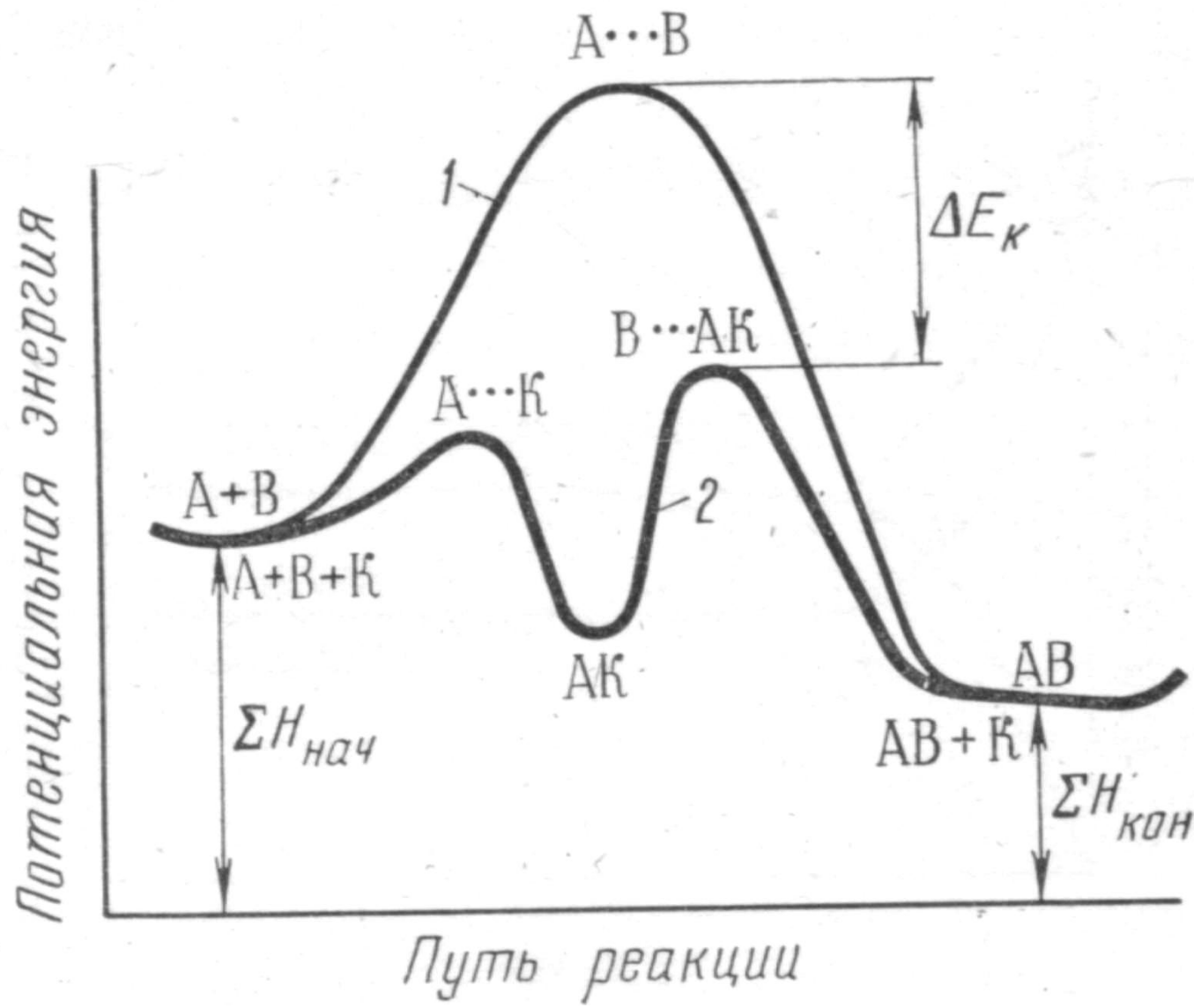
Схема реакции без катализатора



Схема реакции с участием катализатора



Зависимость скорости реакции от катализатора



Зависимость скорости гетерогенной реакции от величины площади поверхности реагента

Опыт



- а) CaCO_3 - в виде куска мела или мрамора,
б) CaCO_3 - в виде порошка.

Видим: в случае (а) реакция идет медленнее, чем в случае (б)

Вывод: $V = f(S)$

Зависимость скорости гетерогенной реакции от величины площади поверхности реагента

Стадии гетерогенной реакции:

1. подвод частицы реагента к поверхности;
2. химическая реакция на поверхности;
3. отвод продуктов реакции.

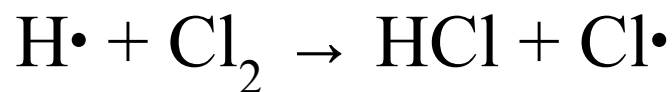
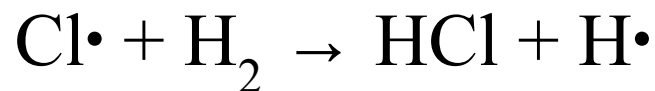
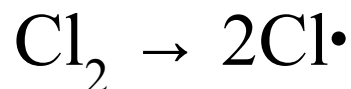
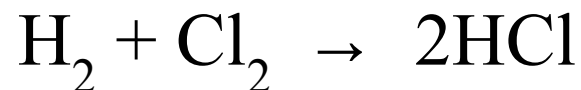
В целом скорость реакции определяется скоростью самой медленной (*лимитирующей*) стадии.

Влияние на скорость реакции других факторов

Скорость сложной реакции зависит от
механизма реакции

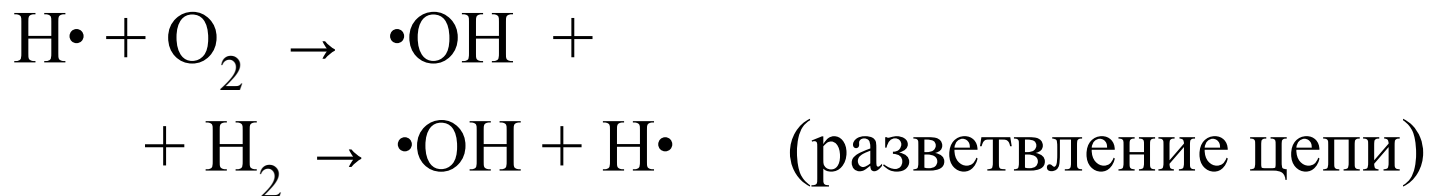
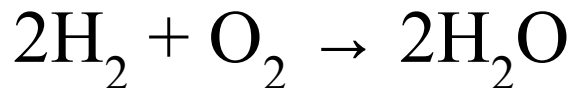
Цепные реакции

а) неразветвленные



Цепные реакции

б) разветвленные (Н.Н.Семенов)



Колебательные реакции

Колебательные реакции – реакции, в ходе которых концентрации промежуточных соединений и скорость реакции испытывают колебания.

Периоды большинства КР лежат в диапазоне от долей секунды до десятков минут

Колебательные реакции

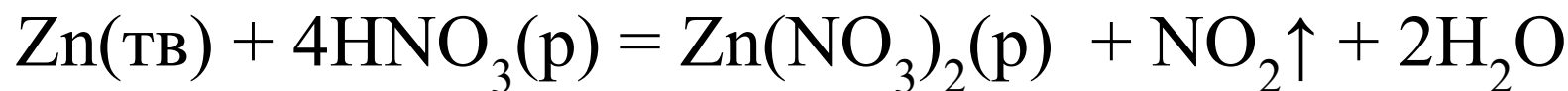
Колебательные реакции лежат в основе ряда биологических процессов (генерация биоритмов, мышечного сокращения и т.д.), влияют (чаще - вредно) на однородность продукта реакции

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

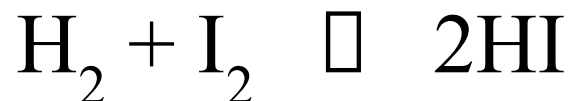
Химические реакции могут быть
необратимые и обратимые

Примеры

1) Необратимая реакция



2) Обратимая реакция



Химические реакции, которые в одних и тех же условиях могут идти в противоположных направлениях, называются *обратимыми*

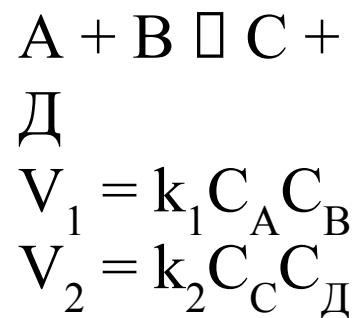
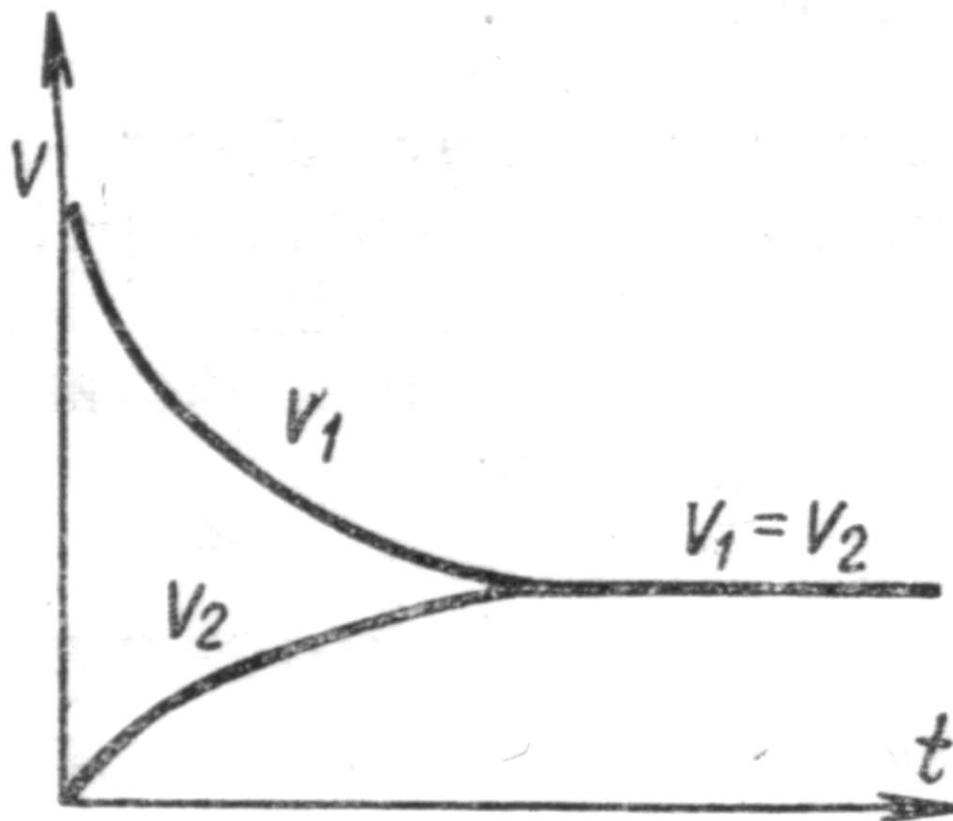
Химическое равновесие

Химическое равновесие – состояние системы, в котором скорости прямой и обратной реакций равны

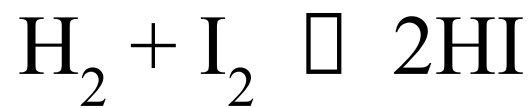
$$V_{\rightarrow} = V_{\leftarrow}$$

□

Химическое равновесие



Химическое равновесие



$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}};$$

$$k_1 [\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2 [\text{HI}]^2;$$

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

Закон действующих масс

Для состояния равновесия

$$K_p =$$

При $K_p \gg 1$ выход реакции большой,
при $K_p \ll 1$ выход реакции малый.

В состоянии равновесия система может находиться сколь угодно долго при неизменных внешних условиях. В реальности внешние условия (концентрации реагентов C , температура t , давление p) могут меняться, и система выходит из состояния равновесия ($v_{\text{пр}} \neq v_{\text{обр}}$). Скорость одной из реакций возрастет, и через некоторое время установится новое состояние равновесия

ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

(Анри Луи Ле Шателье, 1850-1936,
французский физик)

Внешнее воздействие на систему,
находящуюся в состоянии равновесия,
приводит к смещению этого равновесия в
направлении, при котором эффект
произведенного воздействия ослабляется

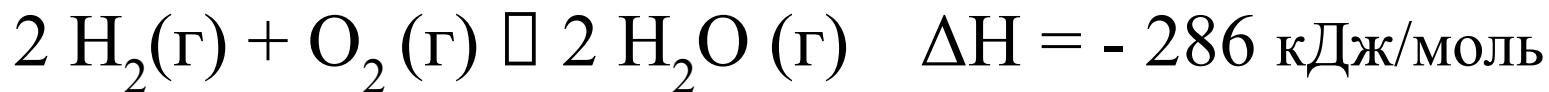
ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

Опыт



При увеличении концентрации FeCl_3 и KSCN равновесие смещается вправо (раствор становится темнее),

при увеличении концентрации KCl равновесие смещается влево (раствор становится светлее).



Увеличение $[\text{H}_2]$	$\rightleftharpoons$ (в сторону уменьшения $[\text{H}_2]$)
Увеличение $[\text{O}_2]$	$\rightleftharpoons$ (в сторону уменьшения $[\text{O}_2]$)
Увеличение $[\text{H}_2\text{O}]$	$\rightleftharpoons$ (в сторону уменьшения $[\text{H}_2\text{O}]$)
Увеличение давления	$\rightleftharpoons$ (в сторону уменьшения числа частиц газообразных веществ)
Уменьшение давления	$\rightleftharpoons$ (в сторону увеличения числа частиц газообразных веществ)
Увеличение температуры	$\rightleftharpoons$ (в сторону эндотерм. реакции)
Уменьшение температуры	$\rightleftharpoons$ (в сторону экзотерм. реакции)

Связь между ΔG (прямой реакции) и константой равновесия реакции K_p

Если $T = 298 \text{ К}$ и $C_M = 1 \text{ моль/л}$, то

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_p.$$

В состоянии равновесия:

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_p$$

$$\Delta G_{298}^0 (\text{кДж}) = - 5,71 \lg K_{p298}$$