

Лекция № 7



Часть 1

Законы термодинамики.

Часть 2

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Термодинамика – наука о взаимных превращениях различных видов энергии в химических и физических процессах, связанных с передачей энергии в форме теплоты и работы, а также возможность протекания процесса, его направленность и предел протекания

Формулировка первого закона термодинамики

1. Вечный двигатель первого рода не существует. То есть, не возможно создать машину, которая производила бы работу, не затрачивая на это соответствующее количество энергии.
2. В любой изолированной системе общий запас энергии остается постоянным.
3. Энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего, различные виды энергии переходят одна в другую в эквивалентных количествах.

Математическое выражение первого закона термодинамики

В дифференциальной форме

$$\delta Q = dU + \delta W$$

$$\delta W = pdV + \delta W'$$

$$\delta Q = dU + pdV + \delta W'$$

Математическое выражение первого закона термодинамики

$$\delta Q = dU + \delta W$$

Теплота (Q) – форма и мера передачи энергии за счет хаотического столкновения молекул. Теплота считается положительной ($\Delta Q > 0$), если тепло подводится к системе, и отрицательной ($\Delta Q < 0$), если отводится от системы.

Работа (W) – форма и мера передачи энергии за счет упорядочного движения большого числа частиц системы под действием каких-либо сил. Работа считается положительной ($\Delta W > 0$), если ее совершает сама система, и отрицательной ($\Delta W < 0$), если работа совершается над системой.

Термохимия. Закон Гесса

Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути процесса, а зависит от начального и конечного состояния системы.

Условия выполнения закона Гесса:

1. Единственным видом работы является работа расширения (отсутствует полезная работа).
2. Давление и температура не меняются ($p, T = \text{const}$) – изобарно-изотермический процесс.
3. Объем и температура не меняются ($V, T = \text{const}$) – изохорно-изотермический процесс.
4. Химическая реакция должна протекать до конца и необратимо.
5. Теплота рассчитывается на 1 моль вещества, т.е. необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.
6. Тепловые эффекты определяют при нормальных условиях, $T = 25^\circ\text{C}$ и $p = 1 \text{ атм}$, а также используют наиболее устойчивую модификацию.

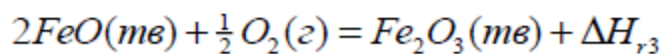
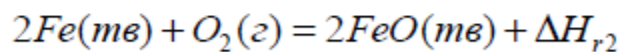
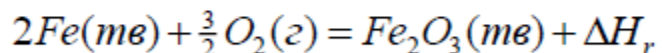
Изохорно-изотермический (V, T = const) процесс	Изобарно-изотермический процесс
<p>Тепловой эффект химической реакции в изохорно-изотермической процессе равен изменению внутренней энергии системы в этом процессе.</p>	<p>Тепловой эффект химической реакции в изобарно-изотермической процессе равен изменению энтальпии системы в этом процессе.</p>
$Q_{V,T} = U_2 - U_1 = \Delta U$	$Q_{p,T} = H_2 - H_1 = \Delta H$

Методы расчета тепловых эффектов химических реакций

Расчет по стандартным теплотам образования

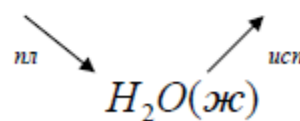
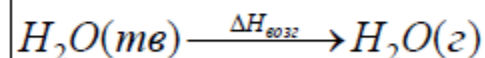
Расчет по стандартным теплотам сгорания

Метод термических уравнений



$$\Delta H_r = \Delta H_{r2} + \Delta H_{r3}$$

Метод термохимических схем



$$\Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}}$$

Расчет тепловых эффектов реакции

Расчет по стандартным теплотам
образования

$$\Delta H_r^0 = \sum_j \nu_j \Delta H_{f, \text{прод}}^0 - \sum_i \nu_i \Delta H_{f, \text{исх}}^0$$

Расчет по стандартным теплотам
сгорания

$$\Delta H_r^0 = \sum_j \nu_j \Delta H_{c, \text{исх}}^0 - \sum_i \nu_i \Delta H_{c, \text{прод}}^0$$

Теплоемкость. Закон Кирхгофа

Теплоемкость – количество теплоты, необходимое для нагревания единичного количества вещества на 1 К.

удельная	молярная	
	средняя	истинная
количество теплоты, необходимое для нагревания 1 г вещества на 1 К.	это отношение конечного количества теплоты, отведенного к 1 моль вещества, отнесенное к разности температур $T_2 - T_1$	Отношение бесконечно малого количества теплоты к бесконечно малому изменению температуры
Экстенсивный параметр	Интенсивный параметр Термодинамический параметр	
	$\bar{c} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$	$C = \frac{\delta Q}{dT}$

Истинная теплоемкость

при $V=\text{const}$	при $p=\text{const}$
$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$	$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

Между собой теплоемкости для идеального газа связаны простым соотношением – **формула Майера:**

$$C_p + R = C_v$$

Зависимость теплоемкости от температуры

Для органических веществ	Для неорганических веществ
$C_p = a + bT + cT^2$	$C_p = a + bT + c'T^{-2}$

Теплоемкость твердых, жидких и газообразных веществ обычно возрастает с увеличением температуры

Изменение теплоемкости в ходе протекания реакции определяется как разность сумм молярных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов

$$\Delta C_p = \sum_j \nu_j C_p^{prod} - \sum_i \nu_i C_p^{исх}$$

Расчет тепловых эффектов химических реакций по уравнению Кирхгофа

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$\Delta C_p = const$	$\Delta C_p \neq const,$
$\overline{\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1)}$	$\overline{\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta a \Delta T + \frac{\Delta b}{2} \Delta T^2 + \frac{\Delta c}{3} \Delta T^3 - \Delta c' \cdot \frac{1}{\Delta T}}$
	$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' T^{-2}$

Второй закон термодинамики. Энтродпия

Р. Клаузиус (1850): «Процессы в изолированной системе могут протекать только в таком направлении, чтобы энтропия системы возрастала».

$$dS \geq 0 \quad (\text{неравенство Клаузиуса}).$$

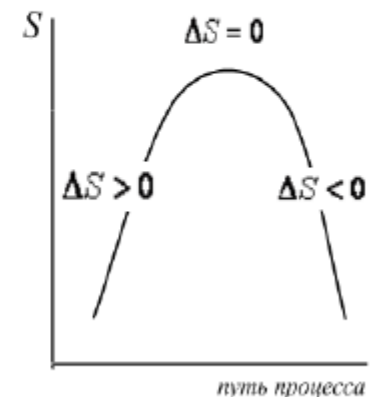
Изменение энтропии как критерий направления процесса в изолированной системе

Изолированная система имеет постоянную внутреннюю энергию и постоянный объем.

Если $\Delta S_{U,V} > 0$, то в изолированной системе протекает необратимый самопроизвольный процесс

Если $\Delta S_{U,V} = 0$, то в изолированной системе протекает обратимый равновесный процесс

Если $\Delta S_{U,V} < 0$, то в изолированной системе протекает необратимый несамопроизвольный процесс



Вычисление изменения энтропии в различных процессах

При изотермическом расширении идеального газа ($T = \text{const}$)	При изохорическом или изобарическом нагревании идеального газа
$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$	$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1},$ $\Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1}.$

Вычисление изменения энтропии в различных процессах

Изотермический процесс

изменение энтропии при плавлении

$$\Delta_m S = S(l) - S(s) = \frac{\Delta_m H}{T_m},$$

$\Delta_m H$ – изменение энтальпии при переходе вещества из твердого состояния (обозначается строчным индексом (s)) в жидкое состояние (обозначается строчным индексом (l)), а T_m – температура плавления (плавление обозначают подстрочным индексом **m**).

Изменение энтропии при испарении

$$\Delta_v S = S(v) - S(l) = \frac{\Delta_v H}{T_v}$$

(подстрочный индекс v означает испарение, пар)

Изменение энтропии в химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j$$

$$\Delta_r S_T^\circ = \sum_j \nu_j S_T^\circ(B_j) - \sum_i \nu_i S_T^\circ(A_i)$$

Вещество	C _{гр}	C _{алм}	H _{2(г)}	H _(г)	H ⁺ _{р-р}	OH ⁻ _{р-р}	H ₂ O _ж	P ₄ O ₁₀
S ^o ₂₉₈ , Дж/(моль К)	5.74	2.38	130.7	114.7	0	-10.8	69.9	228.9

Третий закон термодинамики

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} + S_0$$

Вблизи $T = 0$ все изотермические процессы (например, химические реакции или фазовые переходы) происходят без изменения энтропии: $\Delta S = 0$.



При нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, **находящихся в равновесном состоянии**, имеет одно и то же значение, не зависящее от фазового состояния вещества. $S_0 = 0$

третий закон термодинамики (постулат Планка) позволяет вычислить так называемое абсолютное значение энтропии для веществ в любом агрегатном состоянии, если известны экспериментальные значения теплоемкостей от $T = 0$ К до данной температуры, а также теплоты и температуры фазовых переходов.

$$S_T^\circ = \int_0^{T_m} \frac{C_P^\circ(s)}{T} dT + \frac{\Delta_m H}{T_m} + \int_{T_m}^{T_v} \frac{C_P^\circ(l)}{T} dT + \frac{\Delta_v H}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{C_P^\circ(g)}{T} dT$$

где индексы s , l , g относятся соответственно к твердому, жидкому и газообразному состоянию вещества.

Термодинамические потенциалы

Термодинамические потенциалы – это величина, характеризующая ту часть полной энергии системы, которую она может израсходовать на совершение работы.

Примеры: Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца.

Значение: являются критериями направления процесса в открытых и закрытых системах

Энергия Гиббса (G)	F — энергия Гельмгольца
T, P= const	T, V = const
для изобарно-изотермического процесса (т.е. процесса при постоянных температуре и давлении)	изохорно-изотермического процесса (т.е. процесса при постоянной температуре и объеме системы)
$\Delta G = \Delta U - \Delta(TS) + \Delta(pV) = \Delta H - \Delta(TS)$	$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS)$,

Термодинамически необратимый самопроизвольный процесс в изолированной системе всегда идет с уменьшением термодинамического потенциала.

Если $\Delta G(\Delta A) < 0$, то в системе протекает необратимый самопроизвольный процесс

Если $\Delta G(\Delta A) = 0$, то в системе протекает обратимый равновесный процесс

Если $\Delta G(\Delta A) > 0$, то в системе протекает необратимый несамопроизвольный процесс

Устойчивость любой системы определяется соотношением энтальпийного и энтропийного параметров, поэтому целесообразно было ввести такую функцию состояния, которая бы учитывала совместное влияние обоих факторов. Эта функция состояния называется энергией Гиббса ($\Delta_r G^0_{298}$)

$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - T \Delta_r S^0_{298},$$

где $\Delta_r G^0_{298}$ – это максимальная полезная работа, которая может быть произведена системой в самопроизвольном процессе и характеризует отклонение системы от равновесия.

Расчет изменения энергии Гиббса в изотермическом процессе расширения или сжатия n молей жидких и твердых веществ.

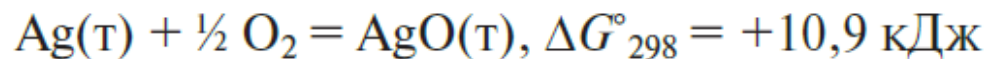
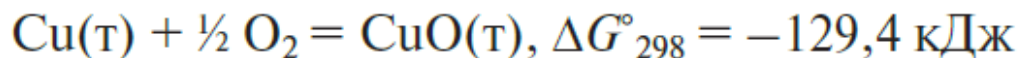
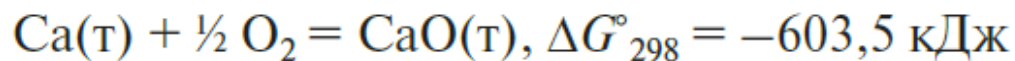
изотермическое расширение или сжатие n молей идеального газа	$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$
изотермическое расширение или сжатие n молей жидких или твердых тел	$\Delta G = nV(p_2 - p_1)$

Расчет изменения энергии Гиббса в различных процессах

по стандартным значениям изменений энергии Гиббса при образовании данного вещества из простых веществ	$\Delta_r G_{298}^0 = \sum i \Delta_f G_{298}^0(\text{продуктов}) - \sum i \Delta_f G_{298}^0(\text{реагентов}).$
по стандартным значениям изменений энтальпий образования и абсолютных энтропий веществ	$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0,$

Задача

Укажите, какие металлы могут самопроизвольно взаимодействовать с кислородом при 298⁰С.



На основании представленных данных можно заключить, что при заданных условиях самопроизвольно взаимодействовать с кислородом будут кальций и медь, а серебро нет. Можно также обосновать предпочтительное окисление кальция тем, что ему соответствует большее уменьшение энергии Гиббса.

Задача

Установите, может ли протекать данная реакция при 298К и атм.



Стандартные изобарные потенциалы образования веществ, участвующих в реакции, составляют

$$\text{CO}_2 (\text{г}) \Delta G^\circ_{298} = -394,4 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) \Delta G^\circ_{298} = -237,4 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{CH}_4 (\text{г}) \Delta G^\circ_{298} = -50,85 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{O}_2 (\text{г}) \Delta G^\circ_{298} = 0.$$

вычислим

$$\Delta G^\circ_{298} = (\Delta G^\circ_{\text{CH}_4} + 2\Delta G^\circ_{\text{O}_2}) - (\Delta G^\circ_{\text{CO}_2} + 2\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}}),$$
$$\Delta G^\circ_{298} = -50,85 - (-394,4 - 2 \cdot 237,4) = 818,35 \text{ кДж},$$

Полученное изменение изобарного потенциала ΔG°_{298} имеет очень большое и положительное значение, поэтому можно утверждать, что рассматриваемая реакция при стандартных условиях невозможна, а возможна обратная реакция. Однако сделать такой вывод для других условий нельзя. Изменение изобарного потенциала веществ, участвующих в реакции, зависит от температуры , причем эта зависимость для разных веществ неодинакова.

Химический потенциал

- При протекании реакции в открытых системах может меняться состав и масса каждого компонента. Тогда учесть это можно с помощью еще одного потенциала – химического. Хим. потенциал i -го компонента системы μ_i определяется соотношением:

- $$\partial G / \partial n_i = d\mu_i$$
 ,

- где n_i – число молей этого компонента. Химический потенциал определяет переход массы системы из одного компонента в другой. Массообмен происходит вплоть до выравнивания химических потенциалов во всем объеме. Для реакций – при достижении равновесия происходит выравнивание химических потенциалов. Тогда ΔG :

- $$\Delta G = \sum_{\text{прод}} n_i \mu_i - \sum_{\text{реак}} n_i \mu_i$$

- А химический потенциал каждого компонента равен:

- $$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$
 ,

- где a_i – активность (концентрация) этого компонента, а μ_i^0 – стандартный химический потенциал вещества.

Химический потенциал идеального и реального газа.

Для однокомпонентных систем химический потенциал можно задать интегральной формулой:

$$\mu = \frac{U - TS + PV}{N} = \frac{G}{N},$$

то есть для системы, состоящей из одного вещества и находящейся при постоянных давлении и температуре, химический потенциал совпадает с мольной энергией Гиббса. Если система — идеальный газ, то для него справедливо:

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln P$$

Для реальных газов, вследствие необходимого учета взаимодействий между молекулами, химический потенциал имеет вид:

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln f(T, P)$$

где — фугитивность реального газа. Стоит отметить, что, поскольку фугитивность — сложная функция температуры и давления, то сходство с выражением для идеального газа формально и по существу является только удобной формой записи.

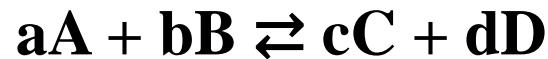
Химическое равновесие

не изменяющееся во времени при постоянном давлении, объеме и температуре состояние системы, при котором скорости противоположных химических процессов равны

Общая характеристика химического равновесия

1. равенство скоростей прямой и обратной реакции;
2. независимость состояния равновесия от того, с какой стороны оно достигнуто – со стороны исходных веществ или со стороны продуктов реакции;
3. динамичность (равновесное состояние сохраняется во времени не вследствие отсутствия или прекращения процесса, а вследствие протекания его одновременно в двух противоположных направлениях с одинаковой скоростью);
4. постоянство концентраций всех участников реакции (в состоянии равновесия состав системы не меняется, то есть концентрации реагентов и продуктов реакции остаются постоянными; они называются равновесными);
5. зависимость от внешних условий;
6. способность самопроизвольно восстанавливаться.

Химическое равновесие



$$V_1 = k_1[A]^a [B]^b$$

$$V_2 = k_2[C]^c [D]^d$$

Выразим отношение констант прямой и обратной реакций

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

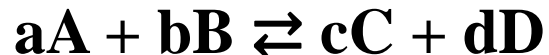
Так как k_1 и k_2 не зависят от концентрации и при данной температуре являются величинами постоянными, то и их отношение есть величина постоянная

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Закон действующих масс (Гульдберг и Вааге, 1867)

- скорость химической реакции равна произведению константы скорости на концентрации реагентов в степенях соответствующих стехиометрических коэффициентов.

Константа равновесия



Для газов	Для газов, твердых и жидких веществ
$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$	$K_N = \frac{N_C^c N_D^d}{N_A^a N_B^b}$
P - парциальные давления газообразных участников реакции	$N_A^a = \frac{a}{a+b+c+d}$ мольные доли участников реакции

уравнение Вант-Гоффа (1886)

Из термодинамики известно, что условием равновесия является постоянство свободной энергии Гиббса: $\Delta G = 0$. Связать возможное направление реакции и предел протекания процесса с исходным составом реагирующих веществ позволяет уравнение изотермы или уравнение Вант-Гоффа

Уравнение Гиббса (Т, P = const)	Уравнение Гемгольца (Т, V = const)
$\Delta G = \Delta U - \Delta(TS) + \Delta(pV) = \Delta H - \Delta(TS)$	$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS)$
$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} - \ln K_P \right)$	$\Delta F = RT \left(\ln \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} - \ln K_C \right)$

Самопроизвольные реакции

Реакция сдвинута в сторону продуктов реакции	Реакция сдвинута в сторону исходных веществ	Равновесная реакция
$\ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} < \ln K_P$	$\ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} > \ln K_P, \text{ то } \Delta G > 0$	$\ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \ln K_P \Delta G = 0$

Принцип Ле Шателье – Брауна

Воздействие какого-либо фактора на равновесную систему стимулирует смещение равновесие в таком направлении, которое способствует восстановлению первоначальных характеристик системы.

Влияние различных факторов на положение химического равновесия

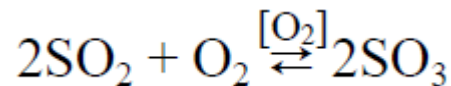
Химическое равновесие, отвечающее минимуму энергии Гиббса ($\Delta G=0$), является наиболее устойчивым состоянием системы при данных условиях. Изменение условий равновесия может его нарушить, в результате чего реакция начинает быстрее протекать в прямом или обратном направлении

1). Влияние изменения концентрации.

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

При увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается таким образом, что увеличиваются концентрации продуктов реакции и наоборот.

контактный метод получения H_2SO_4

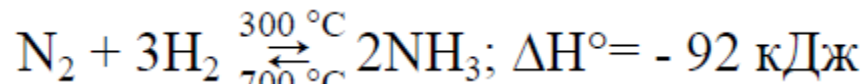


реакцию проводят при избытке воздуха, обогащённого O_2 ; в результате достигается большая степень конверсии SO_2 в SO_3 .

Влияние различных факторов на положение химического равновесия

Влияние температуры на состояние равновесия $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$	При повышении температуры химическое равновесие смещается в направлении эндотермической реакции и наоборот (при понижении – в сторону экзотермической).
--	---

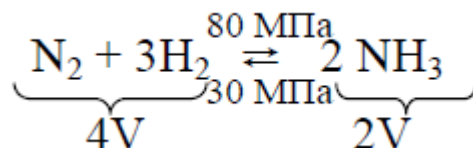
реакции синтеза аммиака



прямая реакция экзотермическая, а обратная – эндотермическая. Более низкая температура (300 °С) способствует образованию аммиака, а более высокая температура (700 °С) способствует разложению NH₃.

Влияние различных факторов на положение химического равновесия

Влияние давления на состояние равновесия	Увеличение внешнего давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением объёма, и наоборот
$\frac{d \ln K_N}{dP} = -\frac{\Delta V}{RT}$	

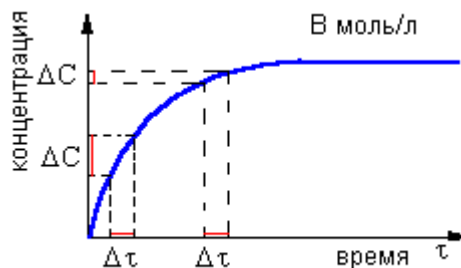
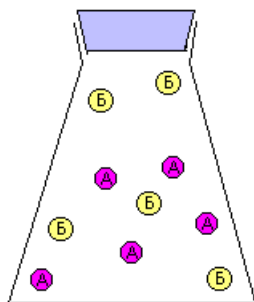


При синтезе происходит уменьшение объёма. Значит, при относительно высоких давлениях (80 МПа), положение равновесия сдвигается в направлении образования NH_3 а при относительно низких давлениях (<30 МПа) – в направлении образования смеси N_2 и H_2 .

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Часть 2

Кинетика гомогенных химических реакций: основные понятия и определения, основной постулат химической кинетики, порядок и молекулярность реакций, влияние температуры на скорость химических реакций (правило Ван-Гоффа, уравнение Аррениуса)



Химической кинетикой называется учение о скорости химических реакций и ее зависимости от различных факторов – природы и концентрации реагирующих веществ, давления, температуры, катализаторов

Химическая кинетика состоит из двух **разделов**

формальная кинетика	молекулярная кинетика
математическое описание скорости реакций без учёта механизма самой реакции	учение о механизме химического взаимодействия.

Типы реакций в химической кинетике

Реакция является **гомогенной**, если реагирующие вещества находятся в одной фазе, а если в разных фазах — **гетерогенной**

Средняя скорость реакции есть изменение концентрации участников реакции в единицу времени в единице объёма:

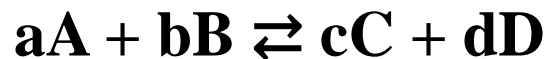
$$\bar{V} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Изменение концентрации участников реакции за бесконечно малый промежуток времени называется **истинной скоростью реакции**. Истинная скорость реакции есть первая производная концентрации по времени

$$V_{\text{ист}} = \pm \frac{dc}{dt}$$

закон действующих масс

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.



$$V_1 = k_1[A]^a [B]^b$$

Для реакции $aA + bB = cC + dD$ $V = kC_A^a C_B^b$ или для газов $V = kP_A^a P_B^b$

Эти выражения называют основными постулатами химической кинетики.

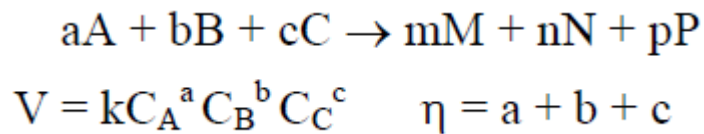
Физический смысл константы k можно установить, если принять все концентрации = 1 : $C_A = C_B = 1 \Rightarrow V = k$

Константа скорости химической реакции есть скорость реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Константа скорости зависит от природы веществ и от температуры, но не зависит от изменения концентрации реагентов.

Молекулярность – это число частиц, принимающих участие в одном элементарном акте реакции. Различают моно-, би- и тримолекулярные реакции. Молекулярность характеризуется только целыми числами.

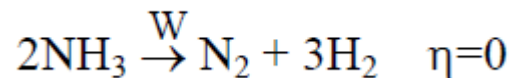
Моно-молекулярные	$A \rightarrow P$	$V = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ${}_{92}^{239}\text{U} \rightarrow {}_{93}^{239}\text{Np} + \beta^-$ $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2=\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}$
Би-молекулярные	$2A \rightarrow P$	$V = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$	$2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{N}_2\text{O}_4$
	$A + B \rightarrow P$	$V = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$ $C_A \neq C_B$	$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3.$
Три-молекулярные	$3A \rightarrow P$	$V = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^3$	$3 \text{H}_2\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
	$2A + B \rightarrow P$	$V = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 C_B$ $C_A \neq C_B$	$2 \text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3$
	$A + B + C \rightarrow P$	$V = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B C_C$ $C_A \neq C_B \neq C_C$	$\text{KCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{KHCO}_3$

Порядок реакции – это сумма показателей степеней в кинетическом уравнении реакции:



Нулевой порядок означает, что скорость постоянна и не зависит от концентрации реагента.

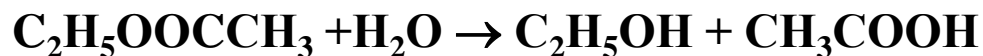
Например, реакция разложения аммиака на поверхности вольфрама не зависит от концентрации (парциального давления) аммиака и является реакцией нулевого порядка:



Нулевой порядок наблюдается в гетерогенных реакциях, в которых скорость подвода вещества больше скорости его расходования, и в каталитических процессах. Скорость реакции нулевого порядка постоянная.

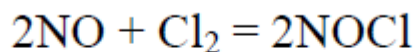
Молекулярность реакции не совпадает с порядком реакции в случаях:

1. Постоянство концентрации одного или нескольких участников реакции.



$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const} \Rightarrow V = kC_{\text{эф}}C_{\text{H}_2\text{O}} = k'C_{\text{эф}} \quad \eta = 1$$

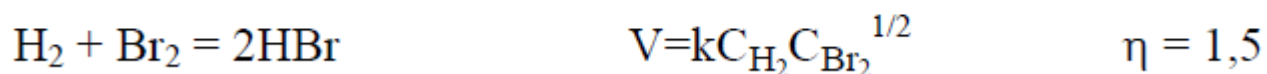
2. Ступенчатый характер реакции:



$$V = kC_{\text{NOCl}_2}C_{\text{NO}} \quad \eta = 2$$

Первая стадия протекает быстро, образуется нестойкий продукт NOCl_2 . Вторая стадия – лимитирующая, она определяет скорость и порядок реакции:

Порядок реакции – это эмпирический параметр, показывающий зависимость скорости суммарного процесса от концентраций реагентов.



Молекулярность и порядок совпадают для одностадийных реакций

Реакции нулевого порядка

- Для реакции нулевого порядка кинетическое уравнение:
- $dC/dt = k$
- Разделим переменные и проинтегрируем:

При $t = 0$ $C = C_0$

- $C_0 - C = kt$

- Отсюда период полупревращения ($T_{1/2}$ - время, за которое концентрация реагирующих веществ изменяется в 2 раза) для реакции нулевого порядка $T_{1/2} = C_0 / 2k$, то есть он пропорционален начальной концентрации.

Реакции первого порядка

- Для реакции первого порядка кинетическое уравнение:
- $dC/dt = k C$
- Как и раньше, разделим переменные и проинтегрируем:
- $dC/C = k dt$

При $t = 0$ $C = C_0$

$$\ln (C_0 / C) = kt$$

- Период полупревращения для реакции первого порядка $T_{1/2} = \ln 2 / k$ и не зависит от начальной концентрации.

Реакции второго порядка

- Кинетическое уравнение здесь имеет вид:

$$- dC/dt = k C^2$$

- Далее:

$$- dC/C^2 = k dt$$

При $t = 0$ $C = C_0$

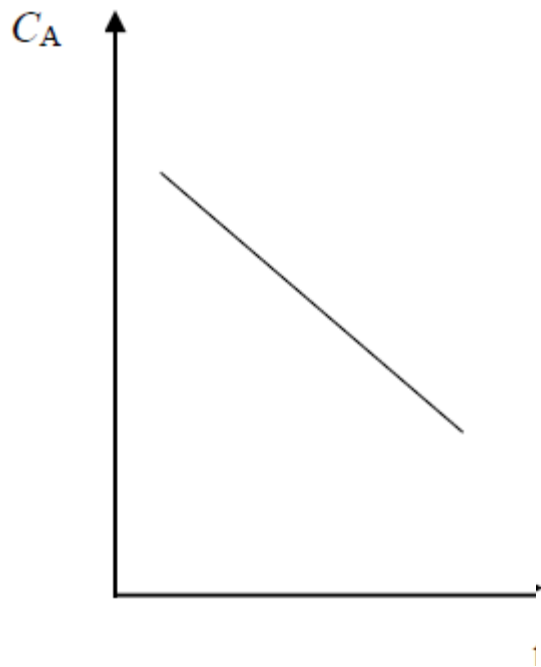
$$1/C - 1/C_0 = kt$$

- Для этой реакции $T_{1/2} = (k C_0)^{-1}$, то есть обратно пропорционален начальной концентрации.

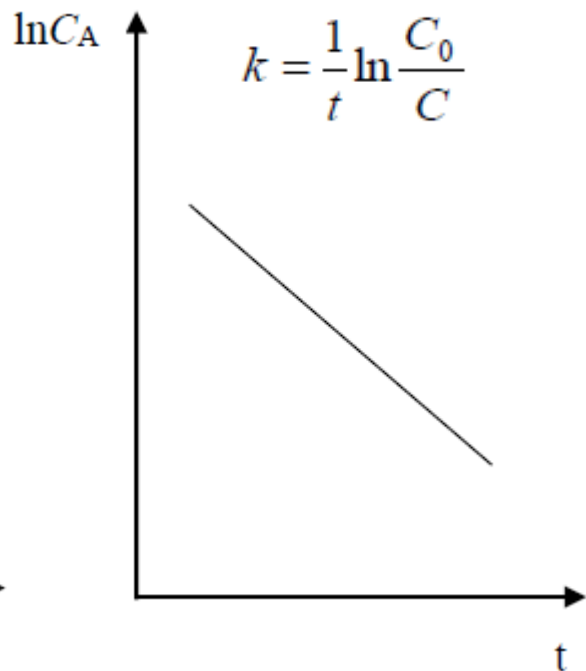
$A \rightarrow P$	$-\frac{dC}{dt} = kC;$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$ $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	с^{-1}
$2A \rightarrow P:$	$V = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
$A + B \rightarrow P:$	$V = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$ $C_A \neq C_B$	$k = \frac{1}{t(a-b)} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ <p>если $C_A \neq C_B$</p>	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
$3A \rightarrow P$ $A + B + C \rightarrow P$ при $C_A = C_B = C_C$	$V = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^3$ $V = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B C_C$ $C_A \neq C_B \neq C_C$	$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$	$\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

определения порядка реакций графическим методом

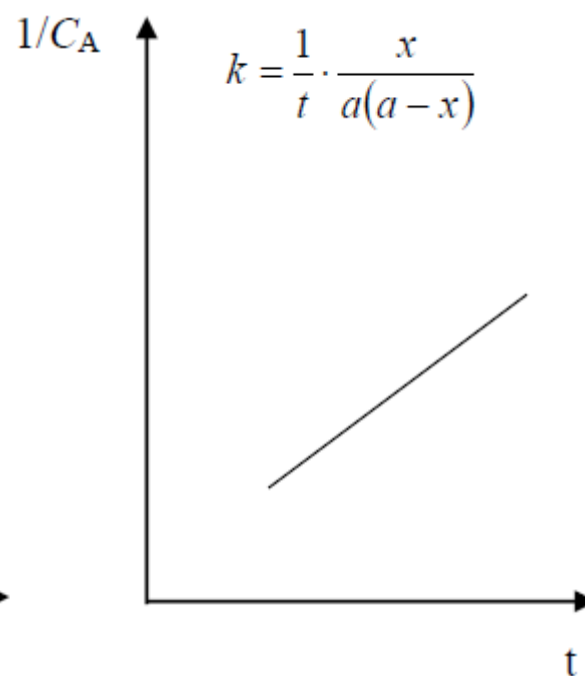
Зависимости концентрации от времени в случае реакций 0, 1, 2 порядка.



0-ой порядок реакции



2-ой порядок реакции



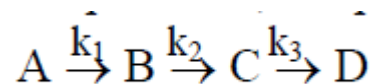
3-ий порядок реакции

Сложные реакции

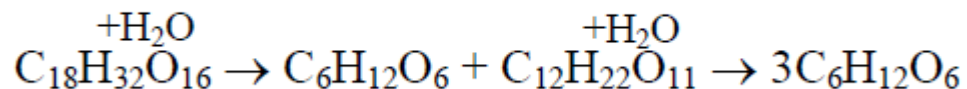
Простые реакции – это реакции, при которых взаимодействие между молекулами исходных веществ осуществляется в одном элементарном акте

Сложные реакции - реакции, состоящие из двух или большего числа простых реакций.

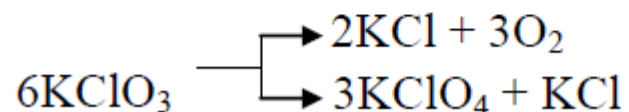
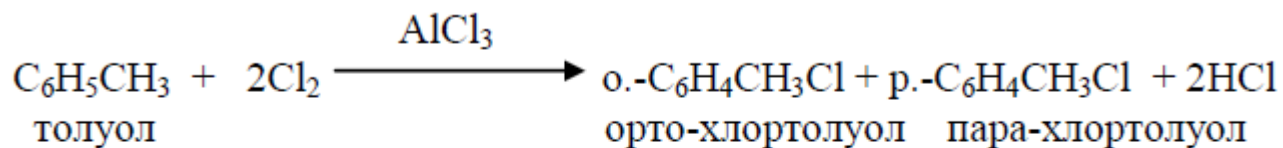
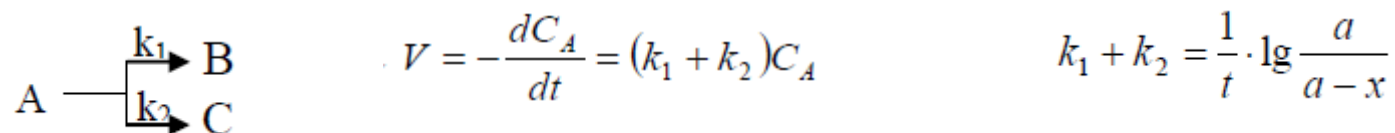
Последовательными называются реакции, протекающие через ряд последовательных стадий. Число ступеней в последовательных реакциях может быть больше двух, причем каждая из стадий отвечает мономолекулярной или более сложной реакции.



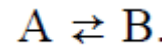
Если скорости первой стадии, второй и третьей стадии равны, то $k_1 = k_2 = k_3 = k$. Если $V_1 > V_2$, то $k = k_2$, то есть *скорость последовательной реакции будет определяться лимитирующей стадией*.



Параллельными называются такие реакции, при которых одни и те же вещества одновременно реагируют с образованием разных продуктов по схеме



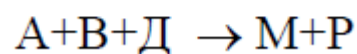
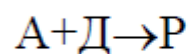
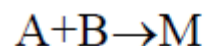
Обратимыми называются химические реакции, одновременно протекающие в прямом и обратном направлениях:



$$V = V_1 - V_2 = k_1 C_A - k_2 C_B,$$

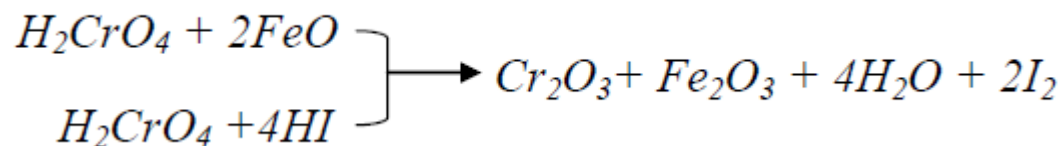
Примеры обратимых реакций – образование сложного эфира, изомеризация нормальных углеводородов.

4. *Сопряженные реакции* – это две реакции, одна из которых, будучи самопроизвольной, вызывает протекание в этой же системе второй химической реакции, неосуществимой в отсутствие первой.



Скорость сопряженной реакции по двум маршрутам определяется скоростью расхода вещества А, то есть $V = -\frac{dC_A}{dt}$

Например, иодоводородная кислота не окисляется непосредственно хромовой кислотой, но если в систему ввести оксид железа (II), который может непосредственно взаимодействовать с хромовой смесью, то одновременно с окислением оксида железа начинается окисление иодоводорода.



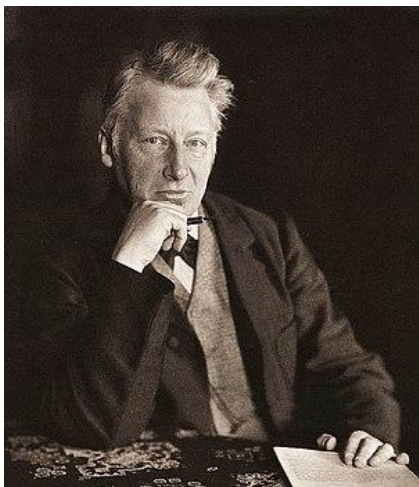
5. *Цепные реакции* – это реакции, протекающие через ряд регулярно повторяющихся элементарных реакций с участием свободных радикалов, атомов или ионов. Для цепных реакций характерны три стадии: 1) зарождение цепи (инициирование); 2) развитие цепи; 3) обрыв цепи.

Скорость неразветвленной цепной реакции пропорциональна числу переносчиков цепи n и возрастает от $V=0$ до значения, определяемого выражением:

$$V = k [A] w_i / k_o,$$

$[A]$ -концентрация реагента, подвергшегося превращению по цепному механизму; k – константа скорости продолжения цепи; w_i – скорость инициирования; k_o – константа скорости обрыва цепи на стенке.

Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа



Якоб Хендрик (Хенри)
Вант-Гофф
1852-1911

оценка влияния температуры на скорость реакции может быть сделана по величине температурного коэффициента

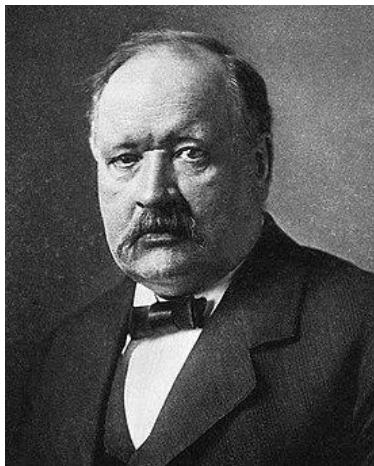
$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t},$$

где k_t константа скорости при температуре t , а k_{t+10} – константа скорости при температуре $t+10$. Средняя величина температурного коэффициента для многих реакций изменяется в 2-4 раза:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

«При повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости гомогенной элементарной реакции увеличивается в два – четыре раза»

Влияние температуры на скорость реакции. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.



Сванте Август
Аррениус
1859-1927

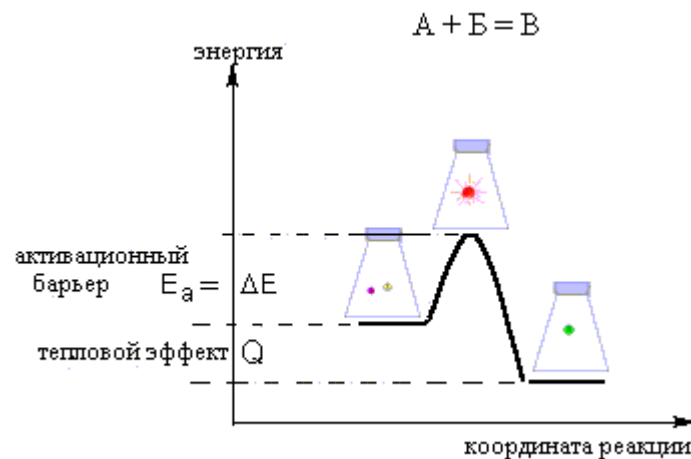
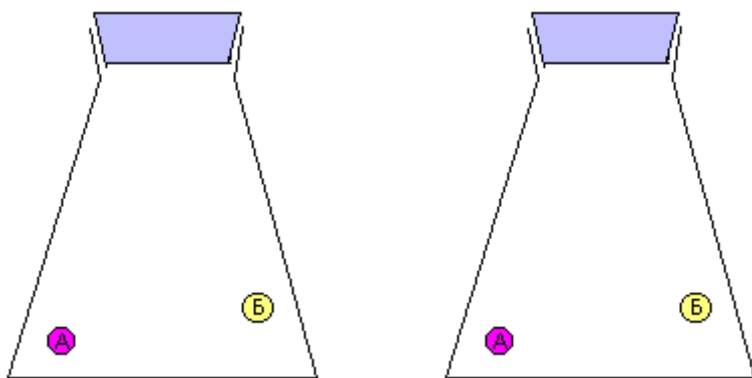
В более общем виде зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением С. Аррениуса (1889):

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

где k – константа скорости реакции; T – температура по абсолютной шкале, A называется предэкспоненциальным множителем, а E_a – энергия активации

A – это число столкновений за 1 секунду в единице объема, при единичной концентрации реагентов.

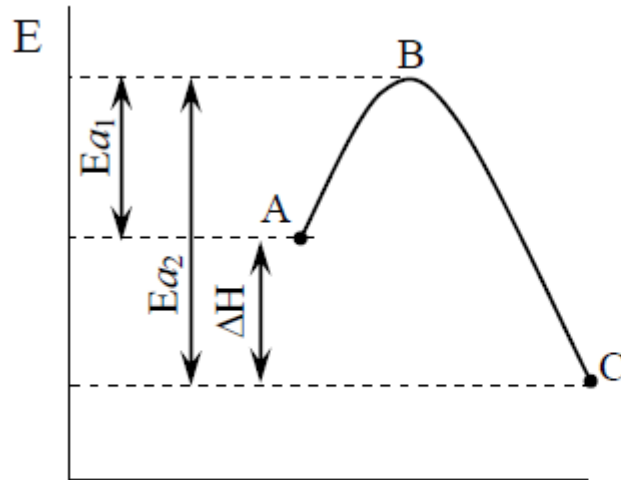
Энергия активации – это энергия, избыточная по сравнению со средней, которой должны обладать сталкивающиеся молекулы, чтобы быть способными к химическому взаимодействию. Активация может быть вызвана повышением температуры, действием электрического поля, облучением исходных веществ



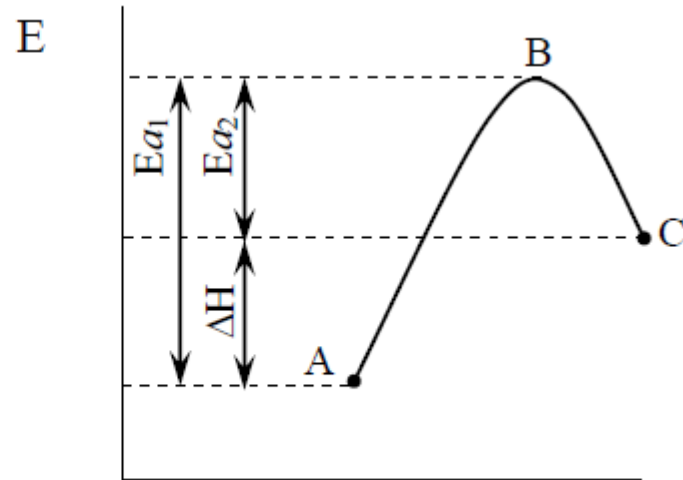
Молекулы реагентов не вступает в химическую реакцию после столкновения, так как энергия молекул недостаточна. б) Энергия молекул А и Б достаточна для того, чтобы столкновение между ними привело к химической реакции с образованием продукта В.

Энергетический профиль экзотермической реакции $A + B = B$. Разница между средней энергией молекул А и Б и средней энергией переходных состояний (которые тоже рассматриваются как молекулы), называется энергетическим барьером или энергией активации E_a этой реакции. Энергетические барьеры существуют не только у экзо-, но и у эндотермических реакций.

Энергетическая диаграмма реакции.



Ход экзотермической реакции



Ход эндотермической реакции

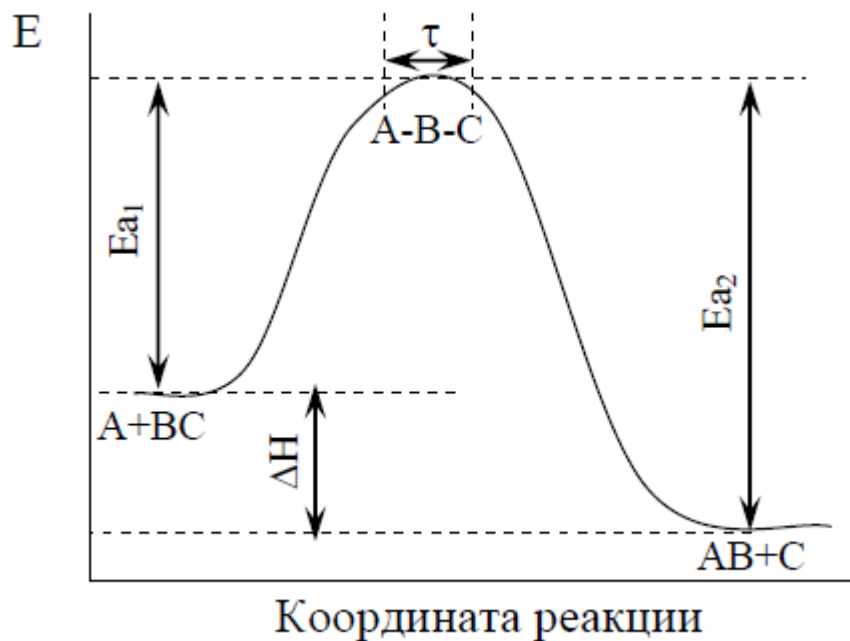
На пути к осуществлению любой химической реакции стоит как бы энергетический барьер, для преодоления которого молекулы реагентов должны приобрести некоторое критическое значение энергии, превосходящее среднюю энергию. Это избыток энергии над её средним значением и представляет собой энергию активации. Графически это видно на профиле пути реакции.

Энергетическая диаграмма реакции.

Преодолеть энергетический барьер могут лишь молекулы, обладающие избыточной энергией. Т.е. энергией активации.

Чем выше энергия активации, тем меньше скорость реакции. Энергия активации зависит от природы реагирующих веществ, но не зависит от температуры. Повышение температуры вызывает прирост числа активных молекул и, следовательно, значительно ускоряет реакцию.

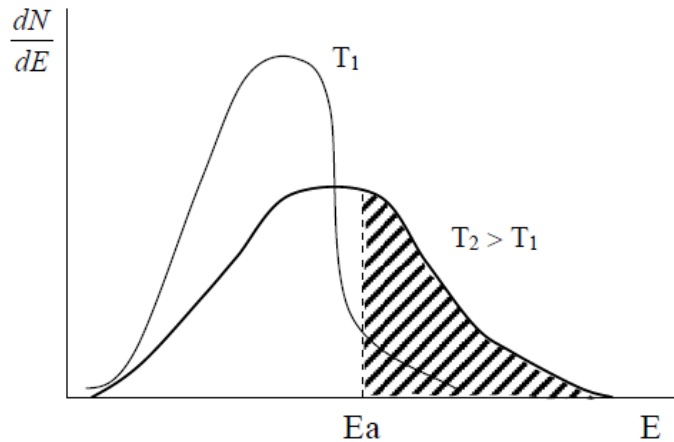
Энергия активации. Теория переходного состояния или активированного комплекса (Эйринг, Эванс, Поляни (1935))



Энергетическая диаграмма реакции.

Теория активного комплекса основана на том, что всякая химическая реакция протекает путём постепенной перестройки химических связей с образованием некоторого активного комплекса, который распадается на продукты реакции.

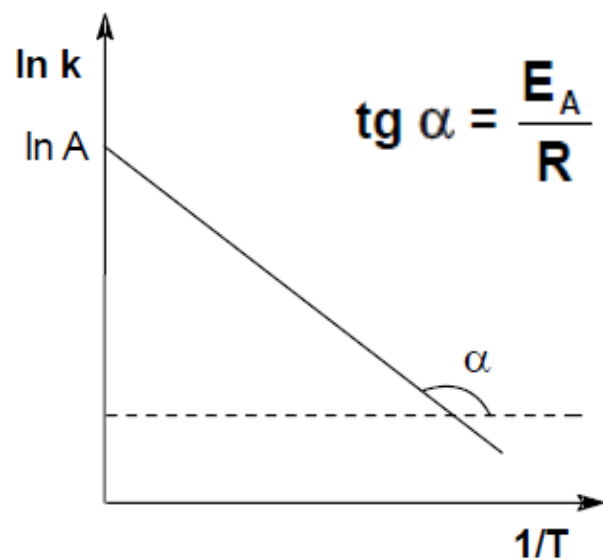
Энергия активации. Теория активных столкновений (Аррениус, 1889)



реакция возможна лишь при столкновении молекул, обладающих определённой энергией, избыточной по сравнению со средней. Чем больше энергия активации, тем меньше скорость реакции.

Распределение частиц по энергиям.

A и E_a могут быть вычислены путем решения системы из двух уравнений типа $\ln k = A - \frac{E_a}{RT}$ для двух температур или определены графическим методом. Если по оси абсцисс отложить обратную температуру $\frac{1}{T}$, а по оси ординат – логарифм константы скорости $\ln k$, то на графике получим прямую, тангенс угла наклона которой равен E_a/R , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен A .



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

Зная энергию активации реакции и константу скорости при какой-либо температуре T_1 , по уравнению Аррениуса можно рассчитать величину константы скорости при любой температуре T_2 :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Уравнение Кирхгофа в дифференциальной форме для различных процессов

при $V=\text{const}$	при $p=\text{const}$
$\frac{d\Delta U}{dT} = \Delta C_V$	$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p$

Второй закон термодинамики. Энтродия

Р. Клаузиус (1850): «Процессы в изолированной системе могут протекать только в таком направлении, чтобы энтропия системы возрастала». $dS \geq 0$ (неравенство Клаузиуса).

Второй закон термодинамики :

«Существует **аддитивная** функция состояния системы S – энтропия, которая следующим образом связана с теплотой, поступающей в систему, и температурой системы

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ для обратимых процессов;}$$

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \text{ для необратимых процессов.}$$

При обратимых адиабатических процессах, где $Q = 0$, S – энтропия остается постоянной.

Процессы, в которых энтропия остается постоянной, называются **изоэнтропийными**.

Химический потенциал

В общем случае изобарный потенциал является функцией не только давления и температуры в системе, но и количества вещества в системе, т. е. $G = f(P, T, n_i)$. С учетом возможного изменения количества вещества в системе, в уравнение надо добавить соответствующее слагаемое:

$$dG = \left(\frac{dG}{dT} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{dG}{dP} \right)_{T, n} dP + \sum_i \left(\frac{dG}{dn_i} \right) dn_i$$

Для термодинамической системы, состоящей из N одинаковых частиц, с помощью потенциала Гиббса можно ввести термодинамический потенциал, рассчитанный на одну частицу:

$$\mu(P, T) = \frac{G(P, T)}{N}$$

Химический потенциал системы (тела) есть его термодинамический потенциал, отнесенный к одной частице. Химический потенциал может быть выражен через переменные P и T и не зависит от числа частиц.

Химический потенциал

Если в системе находится один компонент, получим $G = \mu n$. Тогда химический потенциал можно записать следующим образом

Все свойства энергии Гиббса автоматически переходят на химический потенциал.

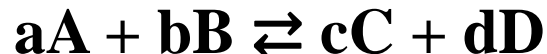
$$\mu = \frac{G}{n}$$

Условие химического равновесия — это равенство химических потенциалов продуктов и реагентов.

где, a и b — это стехиометрические коэффициенты.

$$\sum a_i \cdot \mu_{i,\text{прод}} = \sum b_i \cdot \mu_{i,\text{реаг}}$$

Константа равновесия



$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

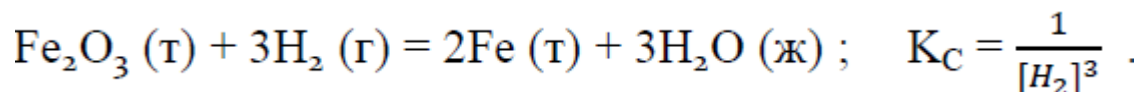
P - парциальные давления
газообразных участников реакции

C – концентрации участников
реакции

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n}$$

$$K_C = K_P (RT)^{-\Delta n}$$

$\Delta n = (c+d) - (a+b)$ – изменение числа молей веществ



Так как Fe_2O_3 , Fe и H_2O - конденсированные вещества, то равновесие реакции зависит только от концентрации H_2 .