

Содержание	с.
Содержание	3
Химическая термодинамика	5
Лекция 1 Основные понятия и законы химической термодинамики.....	5
§1.1 Основные понятия	5
§1.2 Основные величины.....	7
§1.3 Законы термодинамики	9
§1.4 Термодинамические потенциалы	11
Лекция 2 Основы термохимических расчётов	12
§2.1 Основные понятия термохимии	12
§2.2 Закон Гесса. Уравнение Кирхгофа	14
§2.3 Расчёты изменения термодинамических функций химических реакций	16
Лекция 3 Химическое равновесие	18
§3.1 Константа химического равновесия.....	18
§3.2 Смещение химического равновесия.....	21
Химическая кинетика	23
Лекция 4 Основы химической кинетики	23
§4.1 Основные понятия химической кинетики	23
§4.2 Кинетическая классификация простых гомогенных химических реакций	26
§4.3 Способы определения порядка реакции	30
§4.4 Влияние температуры на скорость химических реакций	32
§4.5 Катализ	35

Среди многочисленных разделов фундаментальной дисциплины «Химия», «Физическая химия» занимают особое место. Исторически сложилось так, что первоначальное накопление знаний в химии касалось в основном качественных представлений о веществах. Многочисленные открытия в Неорганической, Органической, Коллоидной химии, химии Высокомолекулярных соединений, Биохимии и многих других разделах химии представляли собой набор экспериментальных фактов о свойствах веществ различной природы. Эти открытия сыграли очень большую роль в представлении о структуре и свойствах материи, позволили получать новые промышленно важные вещества и материалы.

Однако на определённом этапе развития химии стало ясно, что дальнейшее развитие этой важнейшей науки невозможно без применения математических методов, без изучения физических закономерностей протекания химических процессов. На первый план вышел ПРОЦЕСС.

Физическая химия – это раздел химии, который изучает и устанавливает физические законы, по которым протекают химические реакции. Благодаря этим законам химия стала количественной наукой, появилась возможность управлять процессами, что сказалось на широком практическом внедрении её достижений.

Первое упоминание о физической химии относится к 1755 году, когда выдающийся естествоиспытатель того времени М.В.Ломоносов читает курс под этим названием студентам только что созданного Московского университета. Бурное развитие физической химии начинается в середине XIX века. В настоящее время физическая химия - самостоятельная научная дисциплина со своим набором методов исследования и обработки результатов. Физическая химия состоит из нескольких разделов, наибольшее значение среди которых имеют «Химическая термодинамика» и «Химическая кинетика».

Химическая термодинамика

Лекция 1 Основные понятия и законы химической термодинамики

§1.1 Основные понятия

Термодинамической системой называют тело или группу тел, находящихся в энергетическом взаимодействии и мысленно или физически отделённых от окружающих тел, которые называются внешней или **окружающей средой**.

Классификация систем:

1) по возможности тепло- и массообмена: изолированные, закрытые, открытые. **Изолированная** система не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией. **Закрытая** система обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается веществом. **Открытая** система обменивается с окружающей средой и веществом и энергией. Понятие изолированной системы используется в физической химии как теоретическое.

2) по внутренней структуре и свойствам: гомогенные и гетерогенные. **Гомогенной** называется система, внутри которой нет поверхностей, делящих систему на части, различные по свойствам или химическому составу. Примерами гомогенных систем являются водные растворы кислот, оснований, солей; смеси газов; индивидуальные чистые вещества. **Гетерогенные** системы содержат внутри себя естественные поверхности. Примерами гетерогенных систем являются системы, состоящие из различных по агрегатному состоянию веществ: металл и кислота, газ и твёрдое вещество, две нерастворимые друг в друге жидкости.

Фаза – это гомогенная часть гетерогенной системы, имеющая одинаковый состав, физические и химические свойства, отделённая от других частей системы поверхностью, при переходе через которую свойства системы меняются

скачком. Фазы бывают твёрдые, жидкие и газообразные. Гомогенная система всегда состоит из одной фазы, гетерогенная – из нескольких. По числу фаз системы классифицируются на однофазные, двухфазные, трёхфазные и т.д.

Компонент – всякое вещество, входящее в систему, которое из неё можно выделить и которое может существовать отдельно от системы. По числу компонентов системы классифицируются на однокомпонентные, двухкомпонентные, трёхкомпонентные и т.д.

Свойства системы в физической химии могут быть описаны заданием **параметров** системы. В качестве параметров чаще всего выступают температура (T), давление (P), объём (V), количество вещества (ν) и другие.

Если параметры системы постоянны, говорят, что система находится в состоянии **равновесия**.

Если параметры системы меняются, то в системе протекает **термодинамический процесс**. Процесс называют **равновесным**, если его можно представить как ряд последовательных равновесных состояний системы. В противном случае говорят о неравновесном процессе. Различают обратимые и необратимые процессы. **Обратимым** называют равновесный процесс, который может в одних и тех же условиях самопроизвольно протекать как в прямом, так и в обратном направлениях. К **необратимым** процессам относятся неравновесные и самопроизвольные процессы.

Процессы могут быть: **изотермическими** (протекают при $T=\text{const}$), **изобарическими** ($P=\text{const}$), **изохорическими** ($V=\text{const}$), **адиабатическими** (протекают без теплообмена с окружающей средой). Наибольшее значение в химической термодинамике имеют **изобарно-изотермические** ($P, T=\text{const}$) и **изохорно-изотермические** ($V, T=\text{const}$) процессы. Именно в таких условиях протекают все химические реакции.

§1.2 Основные величины

Теплота (Q) – энергия, которая передаётся одной системой другой при их взаимодействии, зависящая только от температур этих систем.

Работа (A) – энергия, передаваемая одной системой другой, зависящая от наличия силового поля или внешнего давления, под действием которого система меняет свой объём. В последнем случае говорят о работе сил расширения.

Правило знаков для теплоты и работы: теплота считается положительной, если она подводится к системе из окружающей среды (поглощённая теплота) и отрицательной в противоположном случае (отданная теплота); работа считается положительной, если она совершается системой над окружающей средой, и отрицательной, если работу совершает окружающая среда над системой.

Внутренняя энергия (U) – запас энергии системы. Включает в себя все виды энергии, связанные со строением системы, и не включает кинетическую и потенциальную энергии системы как целого. Так как абсолютных знаний о строении вещества не существует, абсолютное значение внутренней энергии найти нельзя.

Энтальпия – запас энергии системы в виде теплоты. Связана с внутренней энергией уравнением $H = U + PV$. Внутренняя энергия, энтальпия, теплота и работа измеряются в Дж/моль. Внутренняя энергия и энтальпия являются, а теплота и работа не являются функцией состояния системы.

Функцией состояния системы называется функция, изменение которой зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода системы из начального в конечное состояние.

Изменения термодинамических функций в химической термодинамике обозначаются по-разному. Если речь идёт о конечном (большом) изменении, то используют греческий символ Δ . Например, ΔH , ΔU . Бесконечно малые изменения

функций, являющихся функциями состояния системы, обозначают латинской буквой **d** (dU , dH). Если же функция не является функцией состояния системы, то её бесконечно малое изменение обозначается греческой буквой δ (δA , δQ). Изменения функций состояния системы рассчитываются как разность значений данной функции в конечном и исходном состояниях. Например, $\Delta H = H_2 - H_1$.

Энтропия (S) – термодинамическая функция, количественно характеризующая степень беспорядка в системе. Является функцией состояния системы, измеряется в Дж/моль·К.

Энергия Гельмгольца (F) – функция состояния системы, характеризующая протекание химических процессов в изохорно-изотермических условиях.

Энергия Гиббса (G) – функция состояния системы, характеризующая протекание химических процессов в изобарно-изотермических условиях. Энергии Гельмгольца и Гиббса измеряются в Дж/моль.

Соотношение между основными термодинамическими функциями представлено на рис. 1.

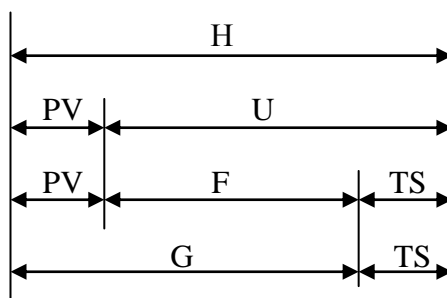


Рисунок 1 - Соотношение между термодинамическими функциями

Теплоёмкость (C) – количество сообщённой системе теплоты, отнесённое к наблюдаемому при этом повышению температуры:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}.$$

Различают теплоёмкость при постоянном объёме C_V и теплоёмкость при постоянном давлении C_P :

$$C_V = \frac{dU}{dT}, \quad C_P = \frac{dH}{dT}, \quad C_P - C_V = R,$$

где $R = 8,314$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная.

§1.3 Законы термодинамики

Законы термодинамики являются эмпирическими, т.е. установлены путём обобщения экспериментальных данных. Первоначально сформулированы для описания работы тепловых машин в середине XIX века. Впоследствии была установлена их универсальность.

Первый закон термодинамики является частным случаем одного из важнейших законов естествознания – закона сохранения и превращения энергии. Применительно к описанию работы тепловых машин он утверждает, что **нельзя создать тепловую машину, которая совершает механическую работу без затраты теплоты**. Такая тепловая машина получила название **вечного двигателя 1-го рода**.

Общенаучная формулировка первого закона термодинамики:

Теплота, поглощённая системой, расходуется на изменение внутренней энергии и совершение системой работы:

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

Если единственным видом работы является работа сил расширения, то

$$\delta Q = dU + PdV.$$

Важнейшим следствием первого закона термодинамики является закон Гесса, позволяющий рассчитывать тепловые эффекты химических реакций.

Второй закон термодинамики определяет условия протекания самопроизвольных процессов. Его первоначальные формулировки касались описания работы тепловых машин. Некоторые из них:

Постулат Клаузиуса: невозможен самопроизвольный переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому телу.

Постулат Оствальда: невозможно создать такую тепловую машину, которая ВСЮ поглощённую теплоту превращает в работу (вечный двигатель второго рода).

Общенаучная формулировка второго закона термодинамики:

Существует функция состояния системы (энтропия), изменение которой следующим образом связано с поглощённой теплотой и температурой системы:

$\delta Q \leq TdS$ для самопроизвольных процессов,

$\delta Q = TdS$ для обратимых процессов,

$\delta Q \geq TdS$ для несамопроизвольных процессов.

Второй закон термодинамики позволяет определить направление протекания химических реакций и условия установления химического равновесия.

Третий закон термодинамики описывает протекание процессов при температурах, близких к нулю Кельвина. Он утверждает, что **нельзя охладить систему до нуля градусов Кельвина. Абсолютный ноль недостижим.** Важнейшим выводом из третьего закона термодинамики является положение о том, что энтропия любого вещества при 0°K равна нулю. Таким образом, в отличие от внутренней энергии и энтальпии значение энтропии вещества при любой температуре – абсолютная энтропия.

§1.4 Термодинамические потенциалы

Четыре функции состояния системы U , H , F , G объединены общим названием – **термодинамические потенциалы**. Для систем, состоящих из одного вещества, количество которого не меняется, можно записать:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV, & U &= f(S,V), \\ dH &= TdS + VdP, & H &= f(S,P), \\ dF &= -SdT - PdV, & F &= f(T,V), \\ dG &= -SdT + VdP, & G &= f(T,P). \end{aligned}$$

Переменные (S, V, P, T) , от которых зависят термодинамические потенциалы, называются естественными переменными. Физический смысл дифференциалов термодинамических потенциалов зависит от того, какие из четырёх переменных постоянны. Если изменяются только две естественные переменные (S, V) , а две другие (P, T) остаются постоянными, то изменение внутренней энергии (dU) означает обмен энергией между системой и окружающей средой и в виде теплоты (TdS), и в виде работы (PdV). Изменение энтальпии dH (при постоянных V и T) означает обмен энергией только в виде теплоты. Действительно, первое слагаемое $TdS = \delta Q$, а второе слагаемое VdP при $V = \text{const}$ означает теплопередачу в изохорическом процессе. Изменение dF при постоянных S и P показывает, что происходит обмен энергией только в виде работы ($SdT = \delta A$ в равновесном адиабатическом процессе). Изменение dG при постоянных S и V указывает на отсутствие обмена энергией между системой и окружающей средой.

Условия самопроизвольности протекания процессов:

$$\begin{aligned} dU &\leq 0 \quad (S, V = \text{const}), \\ dH &\leq 0 \quad (S, P = \text{const}), \\ dF &\leq 0 \quad (T, V = \text{const}), \\ dG &\leq 0 \quad (T, P = \text{const}). \end{aligned}$$

В системе могут самопроизвольно протекать только процессы, сопровождающиеся уменьшением термодинамических потенциалов.

Следовательно, все самопроизвольные процессы прекращаются только тогда, когда термодинамические потенциалы достигают минимальных значений и система приходит в состояние равновесия.

Условиями равновесия являются:

$$dU = 0, d^2U > 0 \quad (S, V = \text{const}),$$

$$dH = 0, d^2H > 0 \quad (S, P = \text{const}),$$

$$dF = 0, d^2F > 0 \quad (T, V = \text{const}),$$

$$dG = 0, d^2G > 0 \quad (T, P = \text{const}).$$

Наибольшее практическое значение имеют два последних условия, т.к. большинство химических реакций протекают в изохорно-изотермических и изобарно-изотермических условиях.

Лекция 2 Основы термохимических расчётов

§2.1 Основные понятия термохимии

Термохимия – раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций. В термохимии выделяют два типа реакций. Реакции, протекающие с выделением теплоты, называются **экзотермическими**, а протекающие с поглощением теплоты – **эндотермическими**. Среди самопроизвольно протекающих реакций примерно 95% составляют экзотермические реакции. В этом проявляется принцип наименьшей энергии, который говорит о том, что устойчивому состоянию системы отвечает её состояние с минимальной энергией. Поэтому всякая система стремится свою энергию понизить.

Из первого закона термодинамики вытекает, что тепловой эффект химической реакции, протекающей в изохорно-изотермических условиях (в закрытой системе), равен изменению внутренней энергии ($Q_V = \Delta U$). Если же химическая реакция протекает в изобарно-изотермических условиях (в открытой системе), то её тепловой эффект равен изменению энтальпии ($Q_P = \Delta H$). Так как большинство химических реакций протекает в изобарно-изотермических условиях, их тепловой эффект называют **энтальпией химической реакции**.

Термохимическим уравнением химической реакции называют уравнение химической реакции, в котором указаны её тепловой эффект и агрегатные состояния реагентов и продуктов реакции:



Такая запись означает, что в реакции 1 моль газообразного ацетона с 4 моль газообразного кислорода получается 3 моль газообразного углекислого газа и 3 моль жидкой воды. При этом выделяется 1817,0 КДж теплоты. С термохимическими уравнениями можно поступать как с алгебраическими: их можно умножать на какое-либо число, складывать с другими термохимическими уравнениями. Но при этом необходимо и с тепловым эффектом выполнять те же операции.

Так как тепловые эффекты реакций зависят от условий их протекания, то для проведения термохимических расчётов нужны термохимические величины, отнесённые к каким-то одинаковым условиям. В противном случае данные будут несопоставимы. За такие условия принимаются **стандартные условия**. Если вещество находится при стандартных условиях, его состояние называют стандартным состоянием. За стандартное состояние принимают устойчивое состояние вещества при $T = 298 \text{ К}$ и $P = 101325 \text{ Па}$. Поэтому тепловой эффект реакции в стандартных условиях обозначают ΔH_{298} .

§2.2 Закон Гесса. Уравнение Кирхгофа

Закон Гесса утверждает:

Тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от её пути.

Из закона Гесса вытекает ряд следствий:

- 1 Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции. Из этого следует, что если прямая реакция экзотермическая, то обратная - эндотермическая.
- 2 Если совершаются две реакции, приводящие из двух различных начальных состояний (Н1 и Н2) к одному и тому же конечному состоянию (К), то разность между тепловыми эффектами этих реакций равна тепловому эффекту превращения одного начального состояния в другое.
- 3 Если совершаются две реакции, приводящие из одного начального состояния (Н) к двум разным конечным состояниям (К1 и К2), то разность между тепловыми эффектами этих реакций равна тепловому эффекту превращения одного конечного состояния в другое.

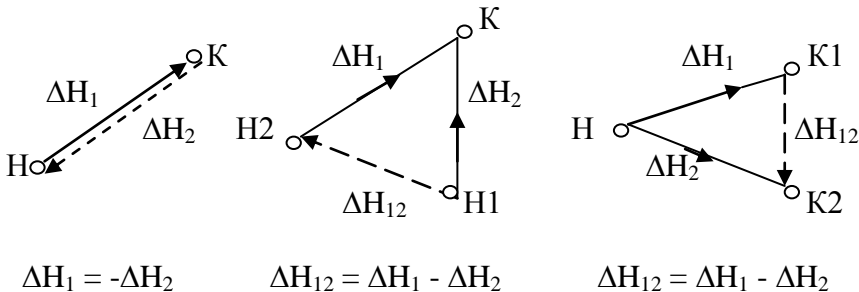
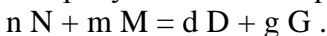


Рисунок 2 - Иллюстрация следствий из закона Гесса

Закон Гесса и его следствия позволяют рассчитывать тепловые эффекты некоторых реакций. Гораздо большее значение для расчётов тепловых эффектов любых реакций имеет правило, вытекающее из закона Гесса.

Для расчёта энтальпий реакций при стандартных условиях ΔH_{298} необходимо знать энтальпии образования реагирующих веществ и продуктов реакции $\Delta_f H^{\circ}_{298}$. Пусть необходимо рассчитать стандартную энтальпию реакции



Воспользуемся правилом:

Стандартная энтальпия химической реакции равна разности энтальпий образования продуктов реакции и энтальпий образования исходных веществ с учётом коэффициентов перед веществами в уравнении реакции, т.е.

$$\Delta H_{298} = [d \cdot \Delta_f H^{\circ}_{298}(D) + g \cdot \Delta_f H^{\circ}_{298}(G)] - [n \cdot \Delta_f H^{\circ}_{298}(N) + m \cdot \Delta_f H^{\circ}_{298}(M)].$$

Это же правило можно использовать для расчёта стандартных изменений и других функций состояния, например, для расчёта изменения энтропии химической реакции:

$$\Delta S_{298} = [d \cdot S^{\circ}_{298}(D) + g \cdot S^{\circ}_{298}(G)] - [n \cdot S^{\circ}_{298}(N) + m \cdot S^{\circ}_{298}(M)].$$

В этом случае из таблицы термодинамических величин нужно взять стандартные энтропии веществ S°_{298} .

Описанный подход не применим для расчёта изменения функций состояния системы для нестандартных условий, так как отсутствуют необходимые для такого расчёта справочные данные. В этом случае необходимо воспользоваться уравнением Кирхгофа, которое устанавливает зависимость изменения энтальпии или энтропии реакции от температуры:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a \cdot (T - 298) + \Delta b/2 \cdot (T^2 - 298^2) + \Delta c/3 \cdot (T^3 - 298^3) - \Delta c' \cdot (1/T - 1/298),$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \Delta a \cdot \ln(T/298) + \Delta b \cdot (T - 298) + \Delta c/2 \cdot (T^2 - 298^2) - \Delta c'/2 \cdot [(1/T^2 - 1/298^2)] .$$

Здесь Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ – изменения соответствующих коэффициентов в химической реакции. Для расчёта этих величин необходимо в справочнике найти коэффициенты a , b , c , c' и рассчитать изменения по общепринятой в термодинамике методике. Например,

$$\Delta a = [d \cdot a(D) + g \cdot a(G)] - [n \cdot a(N) + m \cdot a(M)] .$$

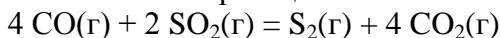
Для расчёта изменения энергии Гиббса ΔG химической реакции следует воспользоваться формулой

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T ,$$

где T – любая (стандартная или нестандартная) температура. При расчётах по последней формуле необходимо использовать значения ΔH и ΔS , соответствующие этой температуре.

§2.3 Расчёты изменения термодинамических функций химических реакций

Проведём расчёт изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса химической реакции



для стандартной (298K) и нестандартной (500K) температур. Перед началом расчётов необходимо ещё раз убедиться в том, что реакция уравнена.

Рассчитаем сначала ΔH_{298} , ΔS_{298} и ΔG_{298} .

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= [\Delta_f H^{\circ}_{298}(\text{S}_2) + 4 \cdot \Delta_f H^{\circ}_{298}(\text{CO}_2)] - [4 \cdot \Delta_f H^{\circ}_{298}(\text{CO}) + 2 \cdot \Delta_f H^{\circ}_{298}(\text{SO}_2)] = \\ &= [128,37 + 4 \cdot (-393,51)] - [4 \cdot (-110,53) + 2 \cdot (-296,90)] = -409,75 \text{ КДж}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298} &= [S^{\circ}_{298}(\text{S}_2) + 4 \cdot S^{\circ}_{298}(\text{CO}_2)] - [4 \cdot S^{\circ}_{298}(\text{CO}) + 2 \cdot S^{\circ}_{298}(\text{SO}_2)] = \\ &= (228,03 + 4 \cdot 213,66) - (4 \cdot 197,55 + 2 \cdot 248,07) = -203,67 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

$$\Delta G_{298} = \Delta H_{298} - 298 \cdot \Delta S_{298} = -409750 - 298 \cdot (-203,67) = -349056 \text{ Дж.}$$

Расчёт показывает, что изучаемая экзотермическая реакция (знак энтальпии) при стандартных условиях может протекать самопроизвольно (знак энергии Гиббса).

Для расчёта нестандартных величин по уравнениям Кирхгофа требуется рассчитать Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$. Для удобства и компактности расчётов составим таблицу 1.

Таблица 1 - Расчёт Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$

Номер строки	Вещество	$C_p = f(T)$, Дж/моль·К			
		a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$
1	S ₂	36,11	1,09	-3,51	0
2	CO ₂	44,14	9,04	-8,54	0
3	4 CO ₂	176,56	36,16	-34,16	0
4	$\sum_{\text{кон}} a, b, c, c'$	212,67	37,25	-37,67	0
5	CO	28,41	4,10	-0,46	0
6	4 CO	113,64	16,40	-1,84	0
7	SO ₂	46,19	7,87	-7,70	0
8	2 SO ₂	92,38	15,74	-15,40	0
9	$\sum_{\text{исх}} a, b, c, c'$	206,02	32,14	-17,24	0
10	$\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta c'$	6,65	5,11	-20,43	0

Строки 1, 2, 5 и 7 содержат справочные значения всех коэффициентов. Данные строк 3, 6 и 8 являются результатом умножения чисел в строках 2, 5 и 7 на соответствующий множитель (коэффициент перед данным веществом в уравнении реакции). Цифры в 10-й строке – результат вычитания данных 9-й строки из данных 4-й строки. Коэффициент **a** для всех веществ имеет истинное значение. Остальные коэффициенты либо увеличены, либо уменьшены в 10^n раз. Это сделано для компактности таблицы 1 (общепринятый способ представления табличных данных). Истинные значения коэффициентов **b**, **c**, **c'** равны значащим цифрам из таблицы 1, умноженным на 10^{-n} ,

т.е. знак показателя степени множителя следует изменить на противоположный. Коэффициент c для всех веществ изучаемой реакции равен нулю. Рассчитаем ΔH_{500} .

$$\begin{aligned}\Delta H_{500} &= \Delta H_{298} + \Delta a \cdot (500-298) + \Delta b/2 \cdot (500^2 - 298^2) + \\ &+ \Delta c/3 \cdot (500^3 - 298^3) - \Delta c' \cdot (1/500 - 1/298) = \\ &= -409750 + 6,65 \cdot (500 - 298) + 5,11 \cdot 10^3/2 \cdot (500^2 - 298^2) - \\ &- (-20,43 \cdot 10^5) \cdot (1/500 - 1/298) = -409750 + 1343 + 412 - 2770 = -410765 \text{ Дж.}\end{aligned}$$

Видно, что рассчитанное значение незначительно отличается от стандартного.

Рассчитаем ΔS_{500} .

$$\begin{aligned}\Delta S_{500} &= \Delta S_{298} + \Delta a \cdot \ln(500/298) + \Delta b \cdot (500 - 298) + \Delta c/2 \cdot (500^2 - \\ &- 298^2) - \Delta c'/2 \cdot [(1/500^2 - 1/298^2)] = -203,67 + 6,65 \cdot \ln(500/298) + \\ &+ 5,11 \cdot 10^{-3} (500 - 298) - (-20,43 \cdot 10^5/2) \cdot (1/500^2 - 1/298^2) = \\ &= -203,67 + 3,44 + 1,03 - 7,42 = -206,62 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}\end{aligned}$$

Найдём изменение энергии Гиббса ΔG_{500} .

$$\Delta G_{500} = \Delta H_{500} - 500 \cdot \Delta S_{500} = -410765 - 500 \cdot (-206,62) = -307455 \text{ Дж.}$$

Изучаемая реакция может протекать самопроизвольно и при 500 К.

Лекция 3 Химическое равновесие

§3.1 Константа химического равновесия

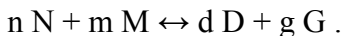
Все химические реакции в той или иной мере обратимы, т.е. не идут до конца, до полного превращения исходных

веществ в продукты. В реакционной смеси всегда происходит как прямая, так и обратная реакции. По мере расходования исходных веществ скорость прямой реакции снижается, по мере накопления продуктов возрастает скорость обратной реакции. Когда эти скорости сравниваются, устанавливается динамическое равновесие: не происходит ни накопления, ни расходования исходных веществ и продуктов. Суммарная скорость прямой и обратной реакций будет равна нулю. Такое состояние системы называется состоянием **химического равновесия**.

С термодинамической точки зрения состояние равновесия характеризуется равенством нулю изменения энергии Гиббса реакции $\Delta G = 0$. При этом подразумевается, что энергия Гиббса является функцией не только температуры и давления, но и количеств всех веществ, входящих в систему.

Количественной характеристикой химического равновесия служит **константа химического равновесия**. В зависимости от того, в какой системе протекает химическая реакция, константа равновесия может выражаться по-разному.

Пусть в системе протекает обратимая химическая реакция между газообразными веществами N и M и образуются газообразные вещества D и G.



Константа химического равновесия в этом случае может быть найдена как

$$K_p = \frac{P_D^d \cdot P_G^g}{P_N^n \cdot P_M^m} .$$

В этой формуле все P_i – парциальные давления пара всех компонентов равновесной газовой смеси. Размерность K_p в соответствии с формулой будет $[\text{Па}^{d+g-n-m}]$. Если какое-то вещество не газообразное, например, вещество M – твёрдое, то, учитывая, что давление пара над твёрдым веществом постоянно, выражение для константы равновесия примет вид

$$K_p = \frac{P_D^d \cdot P_G^g}{P_N^n}.$$

В соответствии с этим изменится и размерность константы скорости - [Па^{d+g-n}].

Если рассматриваемая реакция протекает в растворе, то константу химического равновесия выражают через равновесные молярные концентрации

$$K_C = \frac{C_D^d \cdot C_G^g}{C_N^n \cdot C_M^m}.$$

Соответственно изменится и размерность [(моль/л)^{d+g-n-m}].

Обе эти константы равновесия связаны уравнением

$$K_p = K_C \cdot (RT)^{d+g-n-m}.$$

Из этого уравнения видно, что если реакция протекает без изменения числа газообразных молекул, то $K_p = K_C$.

Численное значение константы химического равновесия характеризует глубину протекания прямой и обратной реакций. Так, если $K \gg 1$, это означает, что преимущественно протекает прямая реакция. Если же $K \ll 1$, то при данных условиях глубже протекает обратная реакция.

Константа химического равновесия связана с термодинамическими потенциалами и может быть рассчитана через их значения:

$$\ln K_p = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \text{const} ,$$

$$\ln K_C = - \frac{\Delta U^\circ}{RT} + \text{const} ,$$

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} ,$$

$$\ln K_C = - \frac{\Delta F^\circ}{RT} .$$

Рассчитаем константу химического равновесия реакции $4 \text{CO}(\text{г}) + 2 \text{SO}_2(\text{г}) = \text{S}_2(\text{г}) + 4 \text{CO}_2(\text{г})$ при стандартной и нестандартной (500 К) температурах. Воспользуемся для этого уравнением, связывающим K_p и ΔG .

$\ln K_p(298) = - (-349056/8,314 \cdot 298)$. Отсюда $K_p = 1,535 \cdot 10^{61} \text{ Па}^{-1}$.

$\ln K_p(500) = - (-307455/8,314 \cdot 500)$. Отсюда $K_p = 1,321 \cdot 10^{32} \text{ Па}^{-1}$.

§3.2 Смещение химического равновесия

Достигнув состояния химического равновесия, система будет находиться в нём до тех пор, пока не будут изменены внешние условия. Это приведёт к изменению параметров системы, т.е. к сдвигу химического равновесия в сторону одной из реакций. Для качественного определения направления смещения равновесия в химической реакции служит **принцип Ле-Шателье – Брауна**:

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, т.е. изменить условия, при которых система находилась в равновесии, то в системе с большей скоростью начнут протекать процессы, УМЕНЬШАЮЩИЕ оказанное воздействие.

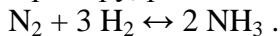
На состояние химического равновесия наибольшее влияние оказывают концентрация, давление, температура.

Как видно из выражения для константы скорости реакции, увеличение концентраций исходных веществ N и M приводит к возрастанию скорости прямой реакции. Говорят, что равновесие сдвинулось в сторону прямой реакции. Наоборот, увеличение концентраций продуктов смещает равновесие в сторону протекания обратной реакции.

При изменении общего давления в равновесной смеси парциальные давления всех участников реакции изменяются в одинаковое число раз. Если в реакции число молей газов не

изменяется, как, например, в реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2 \text{HCl}$, то состав смеси остаётся равновесным и равновесие не смещается. Если же число моль газов в реакции изменяется, то состав смеси газов в результате изменения давления станет неравновесным и одна из реакций начнёт протекать с большей скоростью. Направление смещения равновесия в этом случае зависит от того, увеличилось или уменьшилось число моль газов.

Рассмотрим, к примеру, реакцию



Все участники этой реакции – газы. Пусть в равновесной смеси увеличили общее давление (сжали смесь). Равновесие нарушится, в системе должны начаться процессы, которые приведут к уменьшению давления. Но давление пропорционально числу ударов молекул о стенки, т.е. числу молекул. Из уравнения реакции видно, что в результате протекания прямой реакции число молекул газов уменьшается с 4 моль до 2 моль, а в результате обратной соответственно увеличивается. Следовательно, уменьшение общего давления произойдёт, если равновесие сместится в направлении протекания прямой реакции. При уменьшении общего давления в этой системе равновесие сместится в направлении протекания обратной реакции, приводящей к увеличению числа молекул газов, т.е. к увеличению давления.

В общем случае при повышении общего давления равновесие смещается в сторону реакции, приводящей к уменьшению числа молекул газообразных веществ, а при уменьшении давления – в сторону реакции, в которой увеличивается число молекул газов.

Для определения направления смещения равновесия при изменении температуры системы необходимо знать тепловой эффект реакции, т.е. экзотермическая данная реакция или эндотермическая. При этом нужно помнить, что при протекании экзотермической реакции теплота выделяется и температура повышается. При протекании эндотермической ре-

акции температура падает за счёт поглощения теплоты. Следовательно, **при повышении температуры равновесие всегда смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении – в сторону экзотермической реакции.** Например, в системе, где протекает обратимая реакция



При повышении температуры равновесие сместится в сторону обратной (эндотермической) реакции, а при понижении температуры – в сторону прямой реакции, которая экзотермическая.

Химическая кинетика

Лекция 4 Основы химической кинетики

§4.1 Основные понятия химической кинетики

Химическая кинетика – раздел физической химии, который изучает влияние различных факторов на скорости и механизмы химических реакций.

Под **механизмом** химической реакции понимают те промежуточные реакции, которые протекают при превращении исходных веществ в продукты реакции.

Основным понятием химической кинетики является понятие **скорости химической реакции**. В зависимости от системы, в которой протекает реакция, определение понятия «скорость реакции» несколько отличается.

Гомогенными химическими реакциями называются реакции, в которых реагирующие вещества находятся в одной фазе. Это могут быть реакции между газообразными веществами или реакции в водных растворах. Для таких реакций средняя скорость (равна изменению концентрации любого из реагирующих веществ в единицу времени)

$$\bar{W} = - \frac{\Delta C}{\Delta t} .$$

Мгновенная или истинная скорость химической реакции равна

$$w = - \frac{dC}{dt} .$$

Знак минус в **правой** части говорит об уменьшении концентрации исходного вещества. Значит, **скоростью гомогенной химической реакции называют производную концентрации исходного вещества по времени.**

Гетерогенной реакцией называется реакция, в которой реагирующие вещества находятся в разных фазах. К гетерогенным относятся реакции между веществами, находящимися в разных агрегатных состояниях.

Скорость гетерогенной химической реакции равна изменению количества любого исходного вещества в единицу времени на единицу площади поверхности раздела фаз:

$$\bar{w} = - \frac{\Delta v}{\Delta t \cdot S} .$$

Кинетическим уравнением химической реакции называют математическую формулу, связывающую скорость реакции с концентрациями веществ. Это уравнение может быть установлено исключительно экспериментальным путём.

В зависимости от механизма все химические реакции классифицируют на простые (элементарные) и сложные. **Простыми** называются реакции, протекающие в одну стадию за счёт одновременного столкновения молекул, записанных в левой части уравнения. В простой реакции могут участвовать одна, две или, что встречается крайне редко, три молекулы. Поэтому простые реакции классифицируют на **мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные** реакции. Так как с точки зрения теории вероятности одновременное столкновение четырёх и более молекул маловероятно, реакции более высокой, чем три, молекулярности не встречаются. Для простых реакций кинетические уравнения относительно

просты. Например, для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2 \text{HI}$ кинетическое уравнение имеет вид

$$w = -\frac{dC(\text{I}_2)}{dt} = k \cdot C(\text{I}_2) \cdot C(\text{H}_2).$$

Сложные реакции протекают в несколько стадий, причём все стадии связаны между собой. Поэтому кинетические уравнения сложных реакций более громоздки, чем простых реакций. Например, для сложной реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$ известно

$$w = -\frac{dC(\text{Br}_2)}{dt} = \frac{k \cdot C(\text{H}_2) \cdot C^{0.5}(\text{Br}_2)}{1 + k' C(\text{HBr})/C(\text{Br}_2)}.$$

Сложность кинетического уравнения напрямую связана со сложностью механизма реакции.

Основным законом химической кинетики является постулат, вытекающий из большого числа экспериментальных данных и выражающий зависимость скорости реакции от концентрации. Этот закон называют **законом действующих масс**. Он утверждает, **что скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, возведённым в некоторые степени**.

Если уравнение химической реакции имеет вид



то формулу закона действующих масс можно представить в виде

$$w = -\frac{dC(\text{A})}{dt} = k \cdot C_{\text{A}}^{n_1} \cdot C_{\text{B}}^{n_2} \cdot C_{\text{D}}^{n_3}.$$

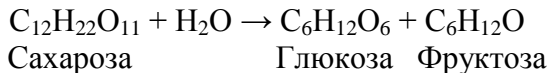
В этом уравнении k – константа скорости химической реакции – важнейшая характеристика реакции, не зависящая от концентраций, а зависящая от температуры. Константа скорости химической реакции равна скорости реакции, если концентрации всех веществ равны 1 моль/л. Показатели степеней n_1 , n_2 , n_3 называют **частными порядками** химической реакции по веществам А, В и D. Для простых реакций частные

порядки – небольшие целые числа от нуля до трёх. Для сложных реакций частные порядки могут быть и дробными, и отрицательными числами. Сумма частных порядков называется **порядком химической реакции** $n = n_1 + n_2 + n_3$. Таким образом, **порядком химической реакции называют сумму показателей степеней концентраций в кинетическом уравнении.**

§4.2 Кинетическая классификация простых гомогенных химических реакций

С точки зрения химической кинетики простые химические реакции классифицируют на реакции **нулевого, первого, второго и третьего порядков**. Реакции нулевого порядка встречаются чрезвычайно редко. Для того чтобы реакция протекала по нулевому порядку необходимы специфические условия её проведения. Например, реакция разложения оксида азота (5+) $N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2} O_2$ протекает как реакция нулевого порядка только в случае твёрдого оксида азота (5+). Если же взят газообразный оксид, то реакция протекает как реакция первого порядка.

В то же время следует сказать, что встречается большое количество реакций, в которых частный порядок по какому-либо веществу равен нулю. Обычно это реакции, в которых данное вещество взято в большом избытке по сравнению с остальными реагентами. Например, в реакции гидролиза сахарозы



частный порядок реакции по воде равен нулю.

Самыми распространёнными являются реакции первого и второго порядков. Реакций третьего порядка мало.

Рассмотрим для примера математическое описание кинетики химической реакции первого порядка. Решим кинетическое уравнение такой реакции

$$w = -\frac{dC}{dt} = kC.$$

Разделим переменные $dC = -kdt$. После интегрирования

$$\int \frac{dC}{C} = -\int kdt.$$

получим

$$\ln C = -kt + \text{const.}$$

Найдём постоянную интегрирования, учитывая начальное условие: в момент времени $t = 0$ концентрация равна начальной $C = C_0$. Отсюда $\text{const} = \ln C_0$ и

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

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

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt,$$

$$C = C_0 \cdot e^{-kt}.$$

Это интегральное кинетическое уравнение реакции первого порядка.

Важной кинетической характеристикой реакции любого порядка является **время полупревращения $\tau_{1/2}$** . Временем полупревращения называют время, в течение которого реагирует половина начального количества вещества. Найдём выражение для времени полупревращения реакции первого порядка. Для $t = \tau_{1/2}$ $C = C_0/2$. Поэтому

$$\ln \frac{C}{C_0} = \ln \frac{\frac{C_0}{2}}{C_0} = -kt,$$

$$k \tau_{1/2} = \ln 2.$$

Отсюда

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}.$$

Результаты решения дифференциальных кинетических уравнений для реакций всех порядков представим в виде таблицы (табл.2). Данные этой таблицы относятся к случаю, когда все вступающие в реакцию вещества имеют одинаковые начальные концентрации.

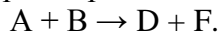
Таблица 2 - Кинетические характеристики простых гомогенных реакций

Кинетическая характеристика	Порядок химической реакции			
	n = 0	n = 1	n = 2	n = 3
1 Дифференциальное кинетическое уравнение	$-\frac{dC}{dt} = k.$	$-\frac{dC}{dt} = kC.$	$-\frac{dC}{dt} = kC^2.$	$-\frac{dC}{dt} = kC^3.$
2 Интегральное кинетическое уравнение	$C_0 - C = kt$	$C = C_0 \cdot e^{-kt}$	$(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}) = kt$	$(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2}) = 2kt$
3 Константа скорости реакции, её размерность	$k = \frac{1}{t}(C_0 - C)$ [(моль/л)·с ⁻¹]	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$ [с ⁻¹]	$k = \frac{1}{t} (\frac{C_0 - C}{C_0 C})$ [(моль/л) ⁻¹ ·с ⁻¹]	$k = \frac{1}{2t} (\frac{C_0^2 - C^2}{C_0^2 C^2})$ [(моль/л) ⁻² ·с ⁻¹]
4 Время полупревращения	$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$	$\tau_{1/2} = \frac{3}{2kC_0^2}$
5 Функция, линейно зависящая от времени	C	ln C	$\frac{1}{C}$	$\frac{1}{C^2}$

§4.3 Способы определения порядка реакции

Для определения порядков химических реакций используют дифференциальные и интегральные способы. **Дифференциальные** способы используют дифференциальные кинетические уравнения. Порядок реакции с помощью этих способов рассчитывается и представляется в виде числа. При этом, так как способ базируется на кинетическом эксперименте, результат расчёта содержит в себе некоторую погрешность.

Приведём в качестве примера дифференциальный способ определения порядка реакции



Дифференциальное кинетическое уравнение этой реакции имеет вид

$$W = -\frac{dC}{dt} = k \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}.$$

Задача определения порядка реакции сводится к определению частных порядков n_1 и n_2 , т.к. $n = n_1 + n_2$. Для определения каждого частного порядка проводят отдельный эксперимент. В первом поддерживают постоянную концентрацию вещества А и меняют концентрацию вещества В, во-втором – наоборот. В каждом эксперименте на скорость будет влиять только одна концентрация:

$$W_1 = -\frac{dC(B)}{dt} = k_B \cdot C_B^{n_2},$$

$$W_2 = -\frac{dC(A)}{dt} = k_A \cdot C_A^{n_1}.$$

Здесь $k_B = k \cdot C_A^{n_1}$ и $k_A = k \cdot C_B^{n_2}$. После логарифмирования получаем

$$\ln W_1 = \ln k_B + n_2 \cdot \ln C_B,$$

$$\ln W_2 = \ln k_A + n_1 \cdot \ln C_A.$$

Данные эксперимента представляем в виде графиков в координатах $\ln W - \ln C$, получаем уравнения двух прямых, в которых коэффициенты перед аргументами и есть искомые частные порядки.

Интегральные способы базируются на проверке уже известных интегральных зависимостей (табл.2). Порядок реакции не рассчитывается, а находится на основании вывода о выполнении или невыполнении той или иной зависимости.

Наибольшее значение имеют два интегральных способа определения порядка реакции.

Графический способ состоит в нахождении линейной зависимости $f(C) - t$ и сравнении её с возможными зависимостями для реакций разных порядков. Известно, что для реакций разных порядков разные функции от концентрации линейно зависят от времени (рис.3).

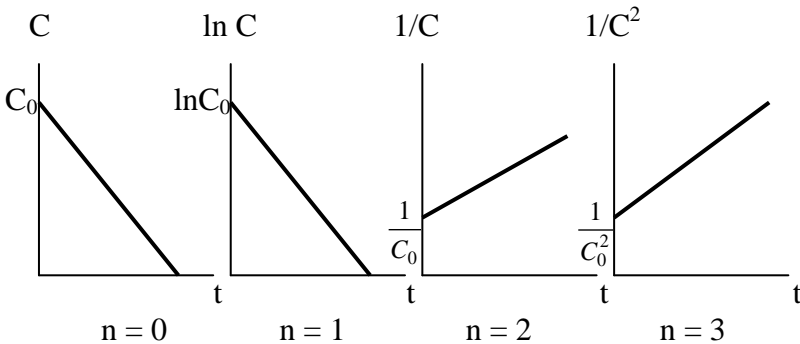


Рисунок 3 - Изменение концентрации со временем в реакциях разных порядков

Данные кинетического эксперимента (концентрации в разные моменты времени) представляют в виде графиков в различных координатах (рис.3). Те координаты, в которых зависимость больше напоминает линейную, и отвечают реальному порядку реакции.

Способ подстановки заключается в проверке выражений для константы скорости для реакций разных порядков (табл.2). Из данных кинетического эксперимента для разных моментов времени по одной из формул рассчитывается значение k . Если рассчитанные значения явно показывают, что константа скорости реакции не зависит от времени, считают, что формула соответствует реальному порядку реакции. В противном случае (если наблюдается либо рост, либо уменьшение константы скорости при изменении времени) выбирается следующая формула и расчёт повторяется.

§4.4 Влияние температуры на скорость химических реакций

Известно, что скорость большинства химических реакций увеличивается с повышением температуры. Количественно влияние температуры на скорость реакций можно оценить двумя путями.

Для реакций в растворах, протекающих при сравнительно низких температурах, можно использовать эмпирическое **правило Вант Гоффа**:

При повышении температуры на каждые 10°C скорость реакции возрастает в 2 – 4 раза.

Более точно и научно обоснованно влияние температуры на скорость реакции описывает теория активных столкновений, основы которой предложены шведским учёным С.Аррениусом. Суть этой теории отражена в трёх её положениях:

- 1 Для того чтобы прореагировать, молекулы реагентов должны столкнуться.**
- 2 Чтобы столкновения частиц действительно привели к химическому превращению, избыточная энергия сталкивающихся молекул должна превышать энергию активации (E_a), т.е. молекулы реагентов должны преодолеть некий потенциальный барьер.**

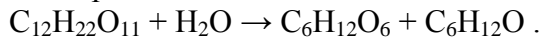
Энергией активации химической реакции называют избыточную энергию, которой должны обладать молекулы в момент столкновения, чтобы прореагировать.

Молекулы, имеющие избыточную энергию, больше, чем энергия активации, называются **активными** молекулами. В зависимости от доли активных молекул, скорость реакции может быть больше или меньше. Зависимость константы скорости реакции от температуры и энергии активации описывает **уравнение Аррениуса**

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Здесь k_0 – предэкспоненциальный множитель – постоянная величина.

Одной из проблем химической кинетики является нахождение k_0 и E_a по экспериментальным данным. В качестве примера рассмотрим методику нахождения значений этих величин для реакции



Сахароза Глюкоза Фруктоза

Была изучена кинетика этой реакции в присутствии серной кислоты концентрации 1,45 моль/л при различных температурах. По экспериментальным данным строится график зависимости $\ln k - 1/T$. Исходя из уравнения Аррениуса, – это линейная зависимость (рис.4). Находится уравнение прямой, и сопоставлением его с прологарифмированным уравнением Аррениуса

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

рассчитываются искомые величины:

$$E_a = 12064 \cdot R = 12064 \cdot 8,314 = 100300 \text{ Дж/моль,}$$

$$k_0 = e^{36,729} = 8,94 \cdot 10^{15}.$$

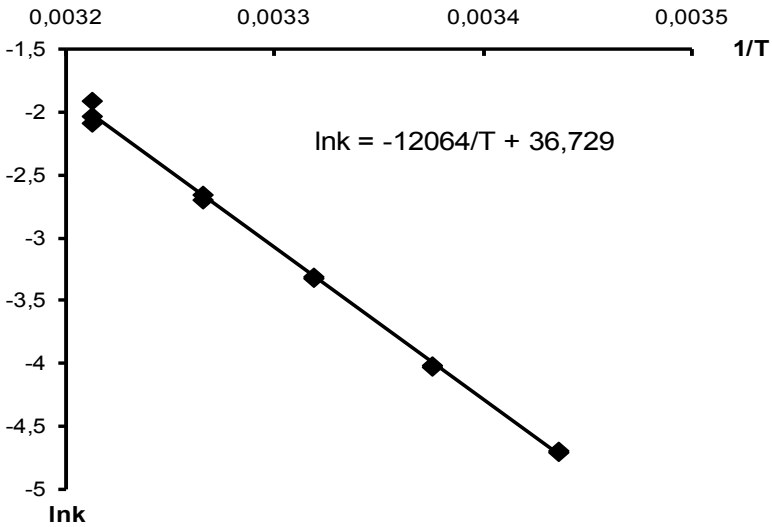


Рисунок 4 - Нахождение коэффициентов уравнения Аррениуса

Для некоторых химических реакций, особенно в органической химии, даже при больших долях активных молекул скорость реакций оставалась незначительной. Теория активных столкновений объясняет это особенностями столкновения молекул.

3 Молекулы перед столкновением должны быть сориентированы друг относительно друга определённым образом.

Нужный вариант относительной ориентации приводит к реакции, в противном случае взаимодействия не происходит. Из термодинамики известно, что функция, характеризующая беспорядок в системе (движение молекул), - это энтропия. В соответствии с третьим положением теории уравнение Аррениуса было преобразовано:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot e^{\frac{S_a}{R}}$$

В этом уравнении S_a - энтропия активации химической реакции. Энтропия активации, как и энергия активации, может быть найдена из экспериментальных данных.

§4.5 Катализ

Катализ – изменение скорости химической реакции в присутствии веществ, называемых катализаторами, которые, вступая во взаимодействие с реагентами, сами к концу реакции остаются химически неизменными.

Все важнейшие промышленные процессы протекают в присутствии катализаторов. В живых и растительных системах протекает громадное количество каталитических реакций. При этом увеличение скорости под действием катализаторов может достигать миллионов раз.

Общие свойства каталитических реакций:

- 1 Участие катализатора в реакции не отражается на её химическом уравнении. Однако скорость реакции пропорциональна количеству катализатора.
- 2 Катализатор обладает специфичностью действия. Он может изменять скорость одной реакции и не влиять на скорость другой.
- 3 Катализатор не смещает химического равновесия, так как он в равной мере изменяет скорость и прямой, и обратной реакции.
- 4 Некоторые вещества усиливают действие катализатора (промоторы), другие – ослабляют (яды).

Различают положительный и отрицательный катализ. Положительный катализ называют просто катализом, отрицательный – ингибированием.

Катализ бывает гомогенным и гетерогенным. **Гомогенный катализ** наблюдается в том случае, когда катализатор и реагенты находятся в одной фазе. Примерами гомогенного

катализа являются реакции в водных растворах в присутствии кислот или щелочей.

При **гетерогенном катализе** катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах. Большая часть каталитических реакций протекает в гетерогенных системах на твёрдых катализаторах.

Механизм действия катализатора может быть отражён следующей схемой:

1 $A + B = AB$ без катализатора;

2: а) $A + K = AK$;

б) $AK + B = AB + K$ с катализатором.

Видно, что катализатор сначала связывается с одним из веществ в нестойкое соединение, а затем второй реагент вытесняет его из этого соединения.

Существующие в настоящее время представления о влиянии катализатора на скорость химической реакции объясняют увеличение скорости тем, что катализатор уменьшает энергию активации и (или) увеличивает энтропию активации химической реакции.