

**Тема 3. Общие
закономерности
химических процессов.
Химическая
термодинамика и кинетика**

Учебные цели занятия

В результате проведенного лекционного занятия курсант должен:

иметь представление:

- о фундаментальном единстве естественных наук, незавершенности естествознания и возможности его дальнейшего развития;
- о новейших открытиях естествознания, перспективах их использования,

знать:

- основные понятия, современные теории, законы,

уметь:

- использовать основные понятия, законы для решения задач.

Воспитательные цели

На занятии необходимо формировать и развивать у курсантов:

- любовь к Отечеству, гордость и ответственность за принадлежность к Вооруженным Силам Российской Федерации и их офицерскому корпусу;
- офицерскую честь и достоинство, дисциплинированность;
- общую культуру, стремление к самосовершенствованию.

План лекции

Введение

Учебные вопросы

3.1. Химическая термодинамика и кинетика

3.2. Энергетика химических процессов

3.2.1. Термохимические расчеты

3.3. Химическое и фазовое равновесие

3.3.1. Химическое равновесие

3.3.2. Фазовые равновесия

3.3.3. Скорость реакции и методы ее регулирования

3.3.4. Механизмы химических реакций, колебательные реакции

3.4. Катализ

Заключение

Введение

Центральным в химии является учение о превращении веществ, в том числе об энергетике и кинетике химических реакций. Усвоение этого учения позволяет предсказывать возможность и направление химических процессов, рассчитывать энергетические эффекты и энергозатраты, скорость получения и выход продуктов в реакции, воздействовать на скорость химических процессов, а также предупреждать нежелательные реакции в тех или иных устройствах, установках и приборах.

3.1. Химическая термодинамика и кинетика

Химическая термодинамика, рассматривает взаимосвязи между работой и энергией применительно к химическим превращениям.

Тепловая и механическая энергия — алгебраические величины.

Знаки величин Q и A в термодинамике рассматриваются по отношению к системе.

Энергия, получаемая системой, обозначается знаком « + », отданная системой — знаком « — ».

Переменные величины, определяющие состояние системы, называются **параметрами состояния** (давление, температура, объем, состав системы).

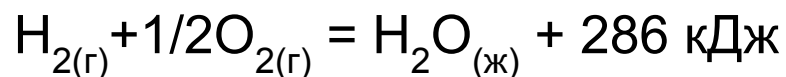
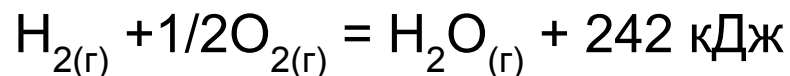
Состояние системы и происходящие в ней изменения характеризуются также с помощью **функций состояния**, (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и др.)

Химическая кинетика изучает характеристики химического процесса, как скорость реакции и зависимость её от внешних условий.

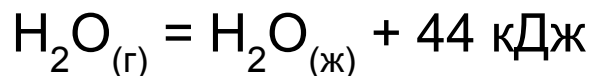
3.2. Энергетика химических процессов

В термохимии пользуются **термохимическими уравнениями реакций**, которые учитывают:

- агрегатное состояние вещества;
- тепловой эффект реакции(Q);
- в уравнениях часто используют дробные коэффициенты.



Процесс конденсации:



Кроме теплового эффекта, в термодинамике используют понятие "изменение теплосодержания" — энтальпии (запаса внутренней энергии) в процессе реакции (ΔH)

Экзотермические реакции: теплота выделяется $\Delta Q > 0$
запас внутренней энергии уменьшается $\Delta H < 0$

Эндотермические реакции: теплота поглощается $\Delta Q < 0$
запас внутренней энергии увеличивается $\Delta H > 0$.

Энтальпия образования химических соединений

Стандартной энтальпией (теплотой) образования химического соединения $\Delta H_{f,B,298}^0$ называют изменение энтальпии в процессе образования одного моля этого соединения, находящегося в стандартном состоянии ($p=1$ атм; $T=25^\circ\text{C}$), из простых веществ, также находящихся в стандартных состояниях и термодинамически устойчивых при данной температуре фазах и модификациях.

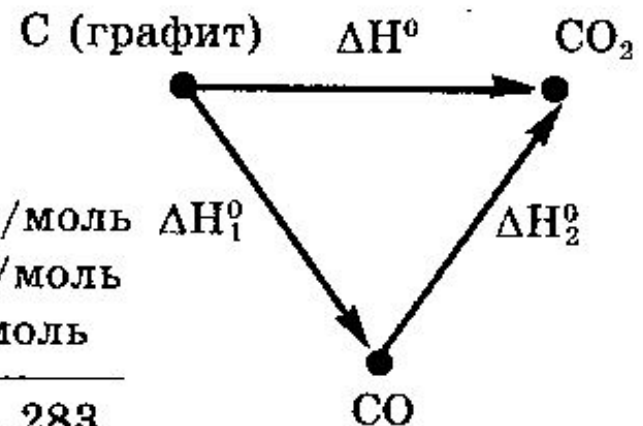
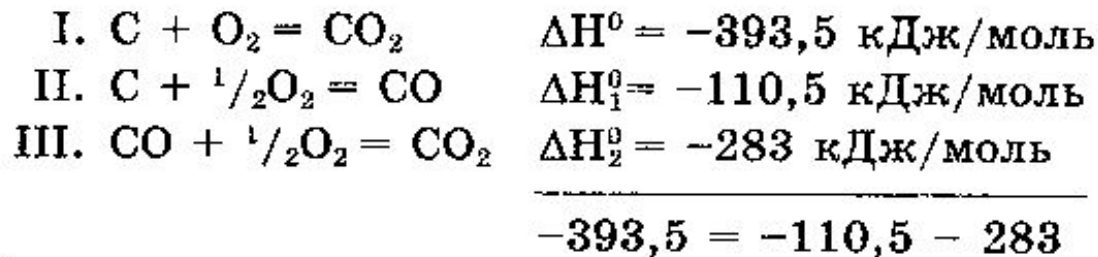
Стандартные энтальпии образования простых веществ принимают равными нулю, если их агрегатные состояния и модификации устойчивы при стандартных условиях.

Стандартные энтальпии образования веществ собраны в справочниках.

3.2. 1. Термохимические расчеты

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

$$\Delta H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0$$



Следствие из закона Гесса – тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот (энтальпий) образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот (энтальпий) образования исходных веществ.

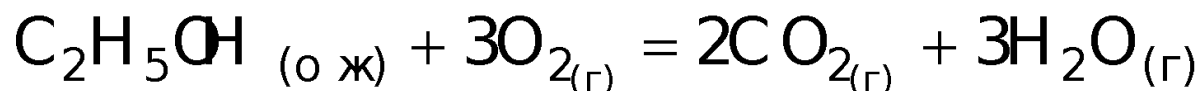
для уравнения реакции $aA + bB = cC + dD$ тепловой эффект ΔH равен

$$\Delta H = (c\Delta H_{\text{обр.}C} + d\Delta H_{\text{обр.}D}) - (a\Delta H_{\text{обр.}A} + b\Delta H_{\text{обр.}B}) \quad (*)$$

Уравнение (*) позволяет определить как тепловой эффект реакции по известным энтальпиям образования веществ, участвующих в реакции, так и одну из энтальпий образования, если известны тепловой эффект реакции и все остальные энтальпии образования.

Теплота сгорания топлива – тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав вещества, до образования высших оксидов называется теплотой сгорания этого вещества .

Пример: определить теплоту сгорания этанола $C_2H_5OH_{(ж)}$



$$\Delta H^0_{сг} = 2\Delta H^0_{CO_{2(г)}} + 3\Delta H^0_{H_2O_{(г)}} - \left(\Delta H^0_{C_2H_5OH_{(ж)}} + 3\Delta H^0_{O_{2г}} \right)$$

$$\Delta H^0_{сг} = 2 \cdot (-393,5) + 3(-241,8) - (-277,7) = -1234,7 \text{ к Дж/моль}$$

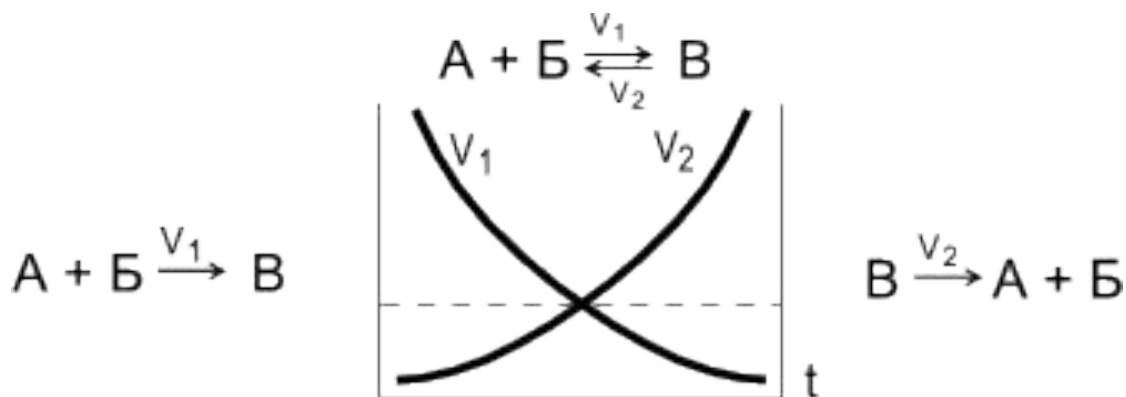
Если расчет ведется для с образованием жидкой воды, то теплота сгорания называется **высшей**, если с образованием газообразной воды, то **низшей**.

По умолчанию обычно имеют в виду высшую теплоту сгорания.

3.3. Химическое и фазовое равновесие

3.3.1. Химическое равновесие

Обратимые реакции - химические реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях.



Химическое равновесие - состояние системы, в котором скорость прямой реакции (V_1) равна скорости обратной реакции (V_2).

При химическом равновесии концентрации веществ остаются неизменными.

Химическое равновесие имеет динамический характер: прямая и обратная реакции при равновесии не прекращаются.

Состояние химического равновесия количественно характеризуется **константой равновесия**, представляющей собой отношение констант прямой (K_1) и обратной (K_2) реакций.

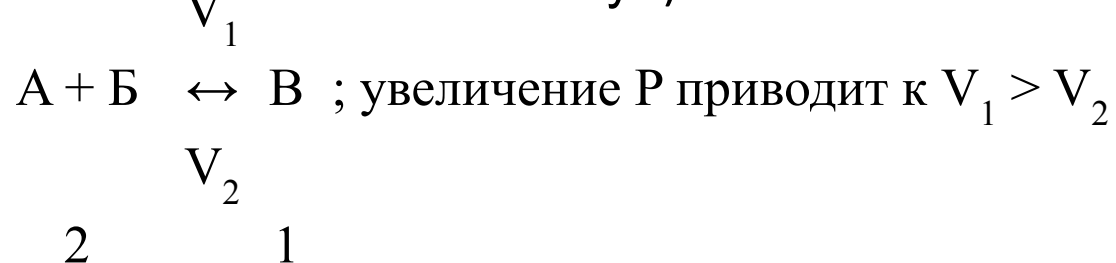
Для реакции $mA + nB \leftrightarrow pC + dD$ константа равновесия равна:

$$K = K_1 / K_2 = ([C]^p \cdot [D]^d) / ([A]^m \cdot [B]^n)$$

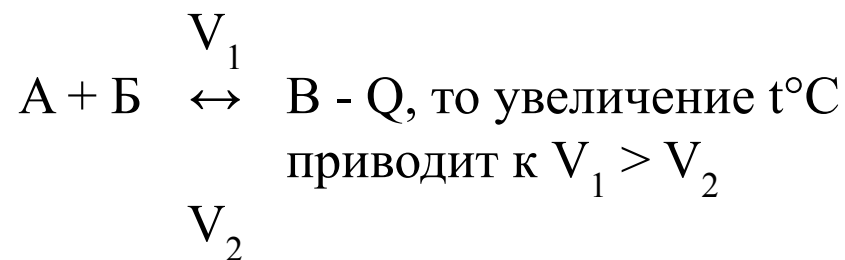
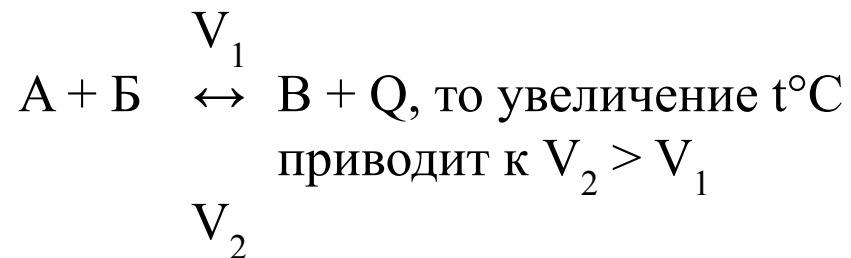
Способы смещения равновесия

Принцип Ле-Шателье. Если на систему, находящуюся в равновесии, производится внешнее воздействие (изменяются концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие.

Давление. Увеличение давления (для газов) смещает равновесие в сторону реакции, ведущей к уменьшению объема (т.е. к образованию меньшего числа молекул).



Увеличение **температуры** смещает положение равновесия в сторону эндотермической реакции (т.е. в сторону реакции, протекающей с поглощением теплоты)



Увеличение концентрации исходных веществ и удаление продуктов из сферы реакции смещает равновесие в сторону прямой реакции. Увеличение концентраций исходных веществ [А] или [Б] или [А] и [Б]: $V_1 > V_2$.

Катализаторы не влияют на положение равновесия.

3.3.2. Фазовые равновесия

Равновесие процесса перехода вещества из одной фазы в другую без изменения химического состава **называется фазовым равновесием.**

Примеры фазового равновесия:

Твердое вещество.....Жидкость

Жидкость.....Пар

3.3.3. Скорость реакции и методы ее регулирования

Скорость реакции определяется изменением молярной концентрации одного из реагирующих веществ:

$$V = \pm (C_2 - C_1) / (t_2 - t_1) = \pm \Delta C / \Delta t$$

Факторы, влияющие на скорость химических реакций

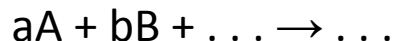
Реакции происходят при столкновении молекул реагирующих веществ.

Ее скорость определяется количеством столкновений и вероятностью того, что они приведут к превращению.

Число столкновений определяется концентрациями реагирующих веществ, а вероятность реакции - энергией сталкивающихся молекул.

1. Концентрация. Закон действующих масс (К. Гульдберг, П. Вааге, 1867г.)

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.



$$V = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots$$

2. Температура. При повышении температуры на каждые 10°C скорость реакции возрастает в 2-4 раза (Правило Вант-Гоффа). При увеличении температуры от t_1 до t_2 изменение скорости реакции можно рассчитать по формуле:

$$V_{t_2} / V_{t_1} = \gamma^{(t_2 - t_1) / 10}$$

3.3.4. Механизмы химических реакций, колебательные реакции

По механизму протекания все реакции можно подразделить на простые и сложные.

Простые реакции протекают в одну стадию и называются одностадийными.

Сложные реакции идут либо последовательно (многостадийные реакции), либо параллельно, либо последовательно–параллельно.

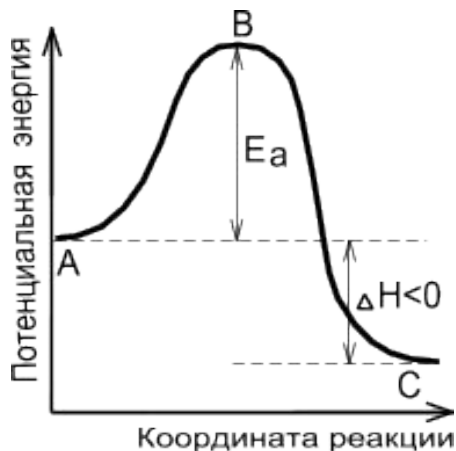
В каждой стадии реакции может участвовать одна молекула (мономолекулярные реакции), две молекулы (бимолекулярные реакции) и три молекулы (тримолекулярные реакции).

Колебательные реакции - класс химических реакций, протекающих в колебательном режиме, при котором некоторые параметры реакции (цвет, концентрация компонентов, температура и др.) изменяются периодически, образуя сложную пространственно-временную структуру реакционной среды.

3.4. Катализ

Вещества, которые участвуют в реакциях и увеличивают ее скорость, оставаясь к концу реакции неизменными, называются **катализаторами**.

Механизм действия катализаторов связан с уменьшением энергии активации реакции за счет образования промежуточных соединений.



Эндотермическая реакция



Экзотермическая реакция

При **гомогенном катализе** реагенты и катализатор составляют одну фазу (находятся в одном агрегатном состоянии).

При **гетерогенном катализе** — разные фазы (находятся в различных агрегатных состояниях).

Резко замедлить протекание нежелательных химических процессов в ряде случаев можно добавляя в реакционную среду **ингибиторы** (явление "отрицательного катализа").

Заключение

На основании, рассмотренного в лекции, материала установлено, что одно из центральных мест в химии занимает учение о превращении веществ, в том числе об энергетике и кинетике химических реакций.

Задание на самостоятельную работу

Изучить материал лекции по конспекту и литературе:

Основная литература

1. Коровин Н.В. Общая химия: Учеб. для технических направлений и специальностей вузов - 2 изд., – М.: Высшая школа, 2000. (с. 116...132, с. 149...201).
2. Кривко В.М. Химия. Курс лекций. Учебное пособие.– Ейск: филиал ВВА им. Ю.А.Гагарина, 2001.(с. 33...56).

Дополнительная литература

1. Глинка Н.Л. Общая химия. Учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1979. (с. 166...203).