

# **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).

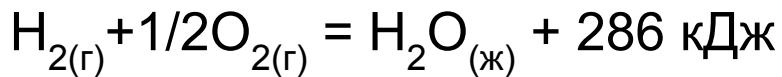
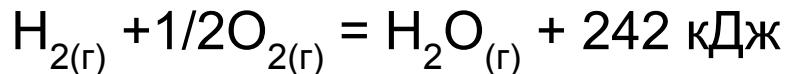
Состояние системы и происходящие в ней изменения характеризуются также с помощью **функций состояния**, ( внутренняя энергия, энталпия, энтропия и др.)

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

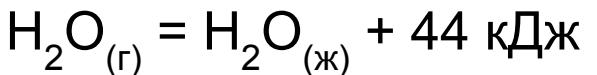
### 3.2. Энергетика химических процессов

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" – энталпии (запаса внутренней энергии) в процессе реакции ( $\Delta H$ )

*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  $\Delta H > 0$ .

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

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

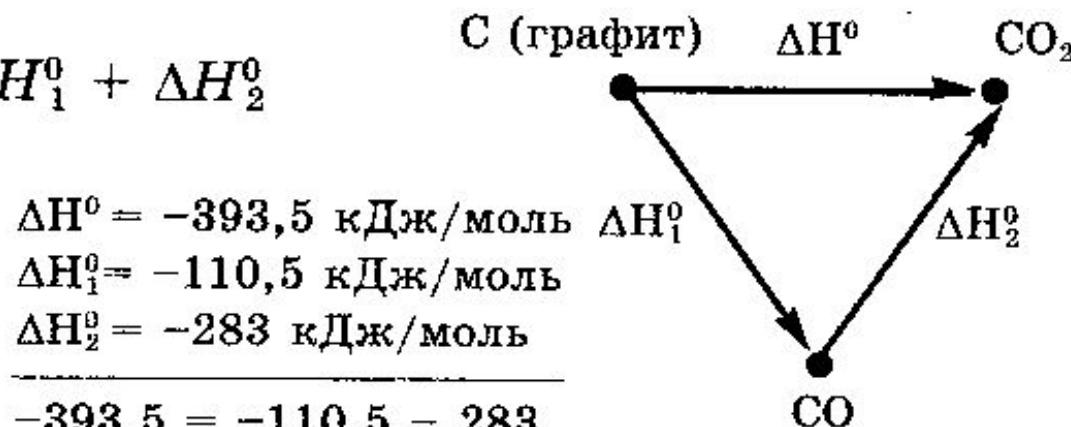
Стандартные энталпии образования веществ собраны  
в справочниках.

### 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.

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

I. $C + O_2 = CO_2$	$\Delta H^0 = -393,5 \text{ кДж/моль}$
II. $C + \frac{1}{2}O_2 = CO$	$\Delta H_1^0 = -110,5 \text{ кДж/моль}$
III. $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$	$\Delta H_2^0 = -283 \text{ кДж/моль}$
<hr/>	
$-393,5 = -110,5 - 283$	



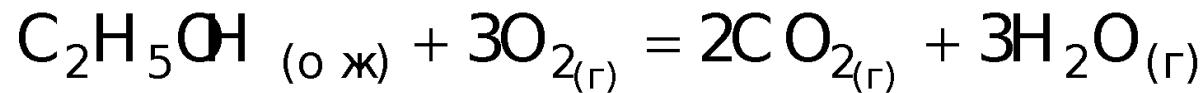
*Следствие из закона Гесса – тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот (энталпий) образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот (энталпий) образования исходных веществ.*

*для уравнения реакции  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  тепловой эффект  $\Delta H$  равен*  
$$\Delta H = (c\Delta H_{\text{обр.}C} + d\Delta H_{\text{обр.}D}) - (a\Delta H_{\text{обр.}A} + b\Delta H_{\text{обр.}B}) (*)$$

*Уравнение (\*) позволяет определить как тепловой эффект реакции по известным энталпиям образования веществ, участвующих в реакции, так и одну из энталпий образования, если известны тепловой эффект реакции и все остальные энталпии 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  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$



$$\Delta H_{\text{сг}}^{\circ} = 2\Delta H_{\text{CO}_{2(\text{г})}}^{\circ} + 3\Delta H_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}}^{\circ} - \left( \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}}^{\circ} + 3\Delta H_{\text{O}_{2\text{г}}}^{\circ} \right)$$

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

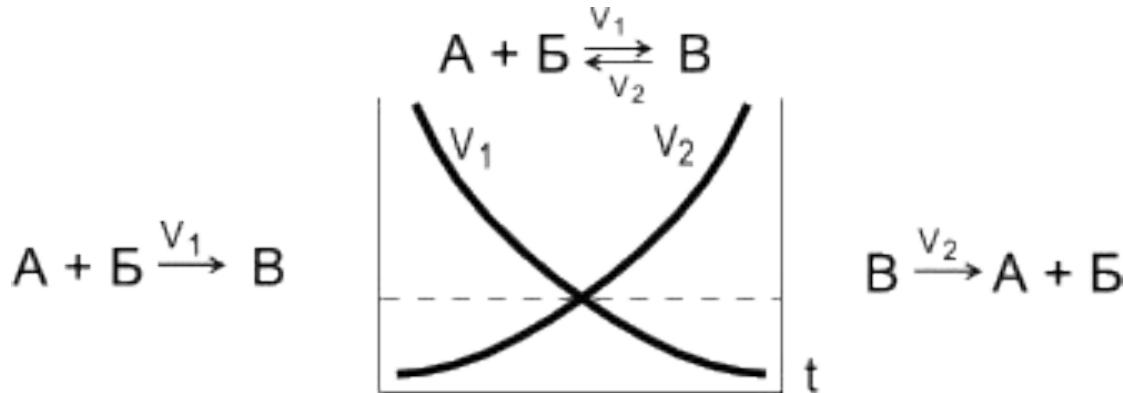
Если расчет ведется для с образованием жидкой воды, то теплота сгорания называется **высшей**, если с образованием газообразной воды, то **низшей**.

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.

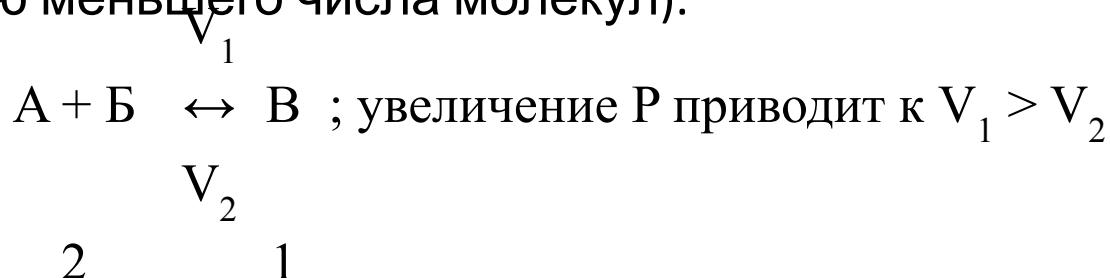
Для реакции  $mA + nB \leftrightarrow pC + dD$  константа равновесия равна:

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

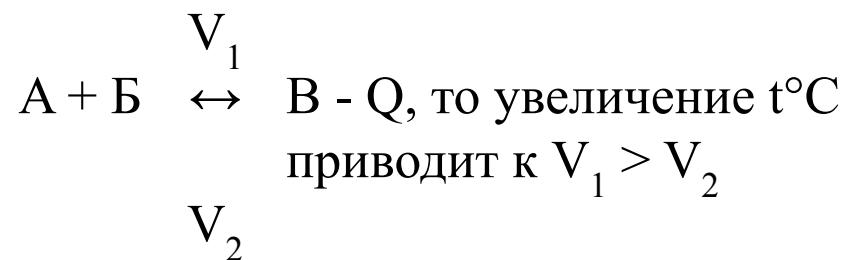
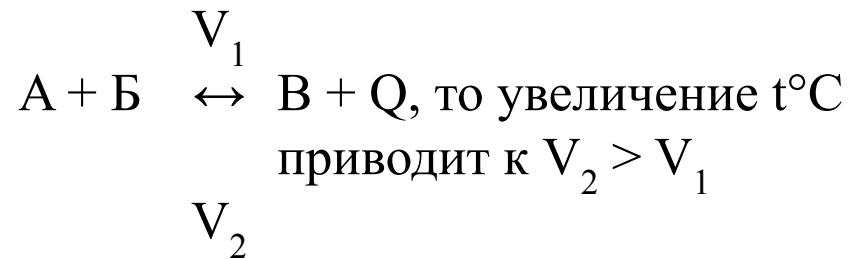
## Способы смещения равновесия

**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**

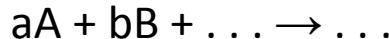
Реакции происходят при столкновении молекул реагирующих веществ.

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  $10^{\circ}\text{C}$  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:

$$\frac{Vt_2}{Vt_1} = \gamma$$

### 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.

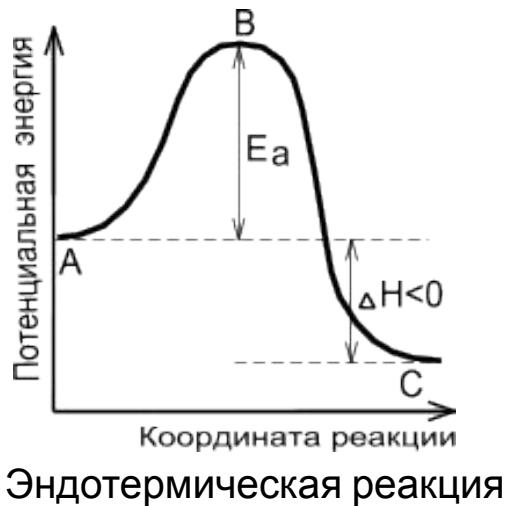
В каждой стадии реакции может участвовать одна молекула (мономолекулярные реакции), две молекулы (бимолекулярные реакции) и три молекулы (тримолекулярные реакции).

**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.



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).