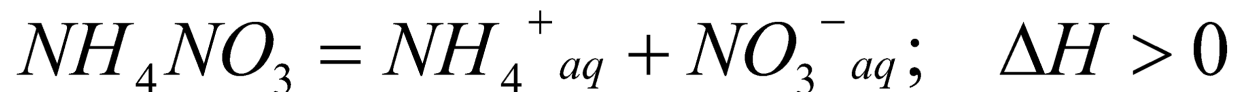


# Самопроизвольные процессы

## Экзотермические реакции

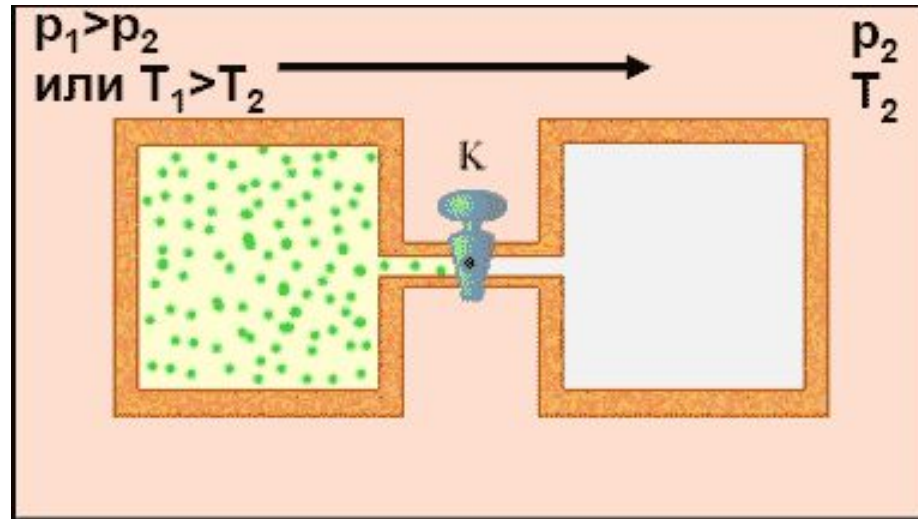
Принцип Бертло-Томсена. Самопроизвольный химический процесс должен сопровождаться выделением тепла.  $\Delta H < 0$

## Эндотермические реакции – ?



Направление самопроизвольно протекающих процессов устанавливает второй закон термодинамики

# Второй закон термодинамики



В изолированной системе самопроизвольный процесс возможен лишь при **увеличении** энтропии.

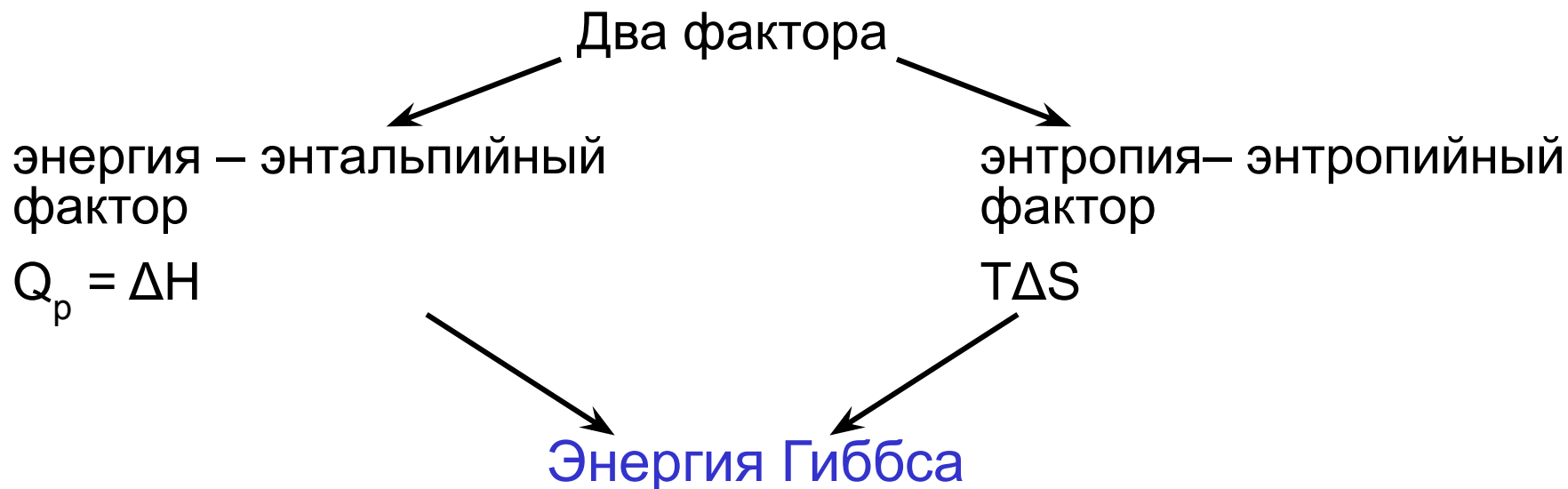
$$\Delta S \geq 0$$

$\Delta S > 0$  – самопроизвольный процесс

$\Delta S = 0$  – равновесие

$\Delta S < 0$  – несамопроизвольный процесс

# Энергия Гиббса ( $p, T = \text{const}$ )



(изобарно-изотермический потенциал:  $p, T = \text{const}$ )

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

$$\Delta G \leq 0$$

$\Delta G < 0$  – самопроизвольный процесс

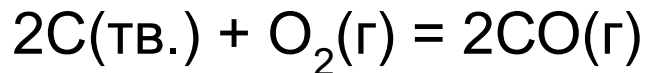
$\Delta G = 0$  – равновесие

# II закон т.д. для химических процессов

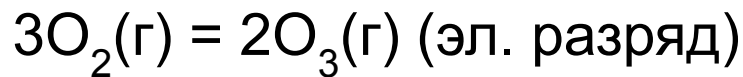
Химическая реакция протекает самопроизвольно в том направлении, при котором происходит уменьшение энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

$\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$  – самопроизвольный процесс.



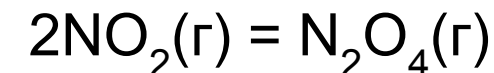
$\Delta H > 0$ ,  $\Delta S < 0$  – нсамопроизвольный процесс.



$\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$  – процесс протекает при  $|\Delta H| < |T\Delta S|$



$\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$  – процесс протекает при  $|\Delta H| > |T\Delta S|$



# Изменение энергии Гиббса

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum \nu_{\text{прод}} \Delta_f G_{298, \text{прод}}^0 - \sum \nu_{\text{исх}} \Delta_f G_{298, \text{исх}}^0$$

Пример

Вычислить стандартное изменение энергии Гиббса при 25 °С для термического разложения  $\text{CaCO}_3$ , если  $\Delta H^0 = +178$  кДж\моль,  $\Delta S^0 = +161$  Дж\мольК.

Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при 25 °С?

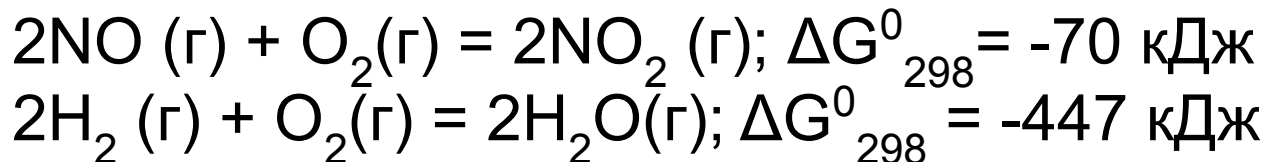
При какой температуре становится возможным самопроизвольное протекание реакции?

# Лекция № 4

## **Кинетика химических реакций**

# Термодинамика и кинетика

	Термодинамика	Кинетика
<b>Возможность реакции</b>	принципиальная возможность ( <b>возможна</b> ли реакция <b>вообще</b> )	<u>если</u> протекает, то <b>быстро</b> или <b>медленно</b>
<b>Путь реакции</b>	не важен, не учитывается	<b>механизм</b> реакции
<b>Величины</b>	энергия	скорость реакции



# Химическая кинетика

изучает скорости химических реакций, их зависимость от различных факторов и механизмы реакций

**Механизм реакции** – последовательность и характер стадий химической реакции



# Реакции

```
graph TD; A[Реакции] --> B[Простые]; A --> C[Сложные];
```

## Простые

– элементарные акты взаимодействия частиц, протекают в одну стадию

## Сложные

– разнотипные элементарные акты, протекают в несколько стадий

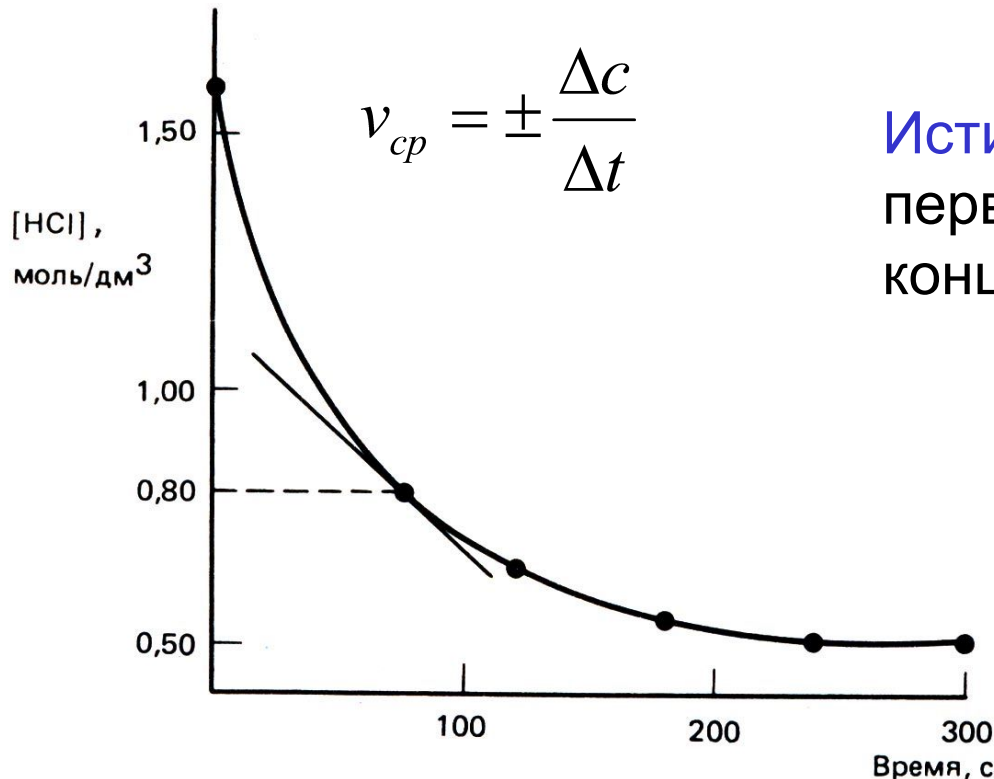
- параллельные
- последовательные
- цепные

# Скорость реакции

изменение концентрации реагентов или продуктов реакции в единицу времени

$$[v] = \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$$

**Средняя скорость** – конечное изменение концентрации  $c_2 - c_1$ , относящееся к промежутку времени  $t_2 - t_1$



**Истинная (мгновенная) скорость** – первая производная концентрации по времени

$$v = \pm \frac{dc}{dt}$$

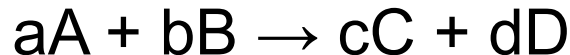
# Скорость реакции зависит

- от природы реагирующих веществ
- от температуры
- от концентрации
- от давления (для газов)
- от катализатора
- от площади соприкосновения (для гетерогенных реакций)
- от среды (для реакций в растворах)
- от формы сосуда (для цепных реакций)

# Основной постулат химической кинетики

1867 г. Гультберг, Вааге – закон действующих масс:

скорость **элементарной** реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов



$$v = k[A]^a[B]^b$$

# Влияние температуры на скорость

Правило Вант-Гоффа – при увеличении температуры на 10 °С скорость реакции увеличивается в 2-4 раза.

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

$\gamma$  – температурный коэффициент

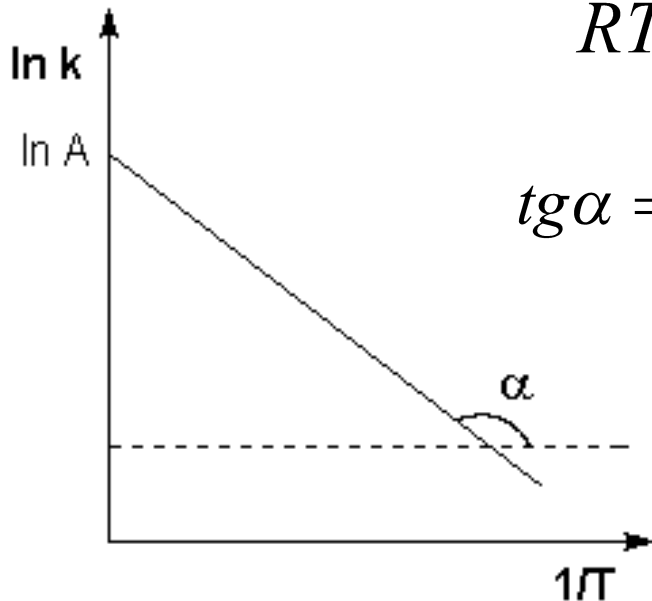
$$\gamma = 2 \div 4$$

# Уравнение Аррениуса

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

Энергия активации – минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию

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



$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{R}$$

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

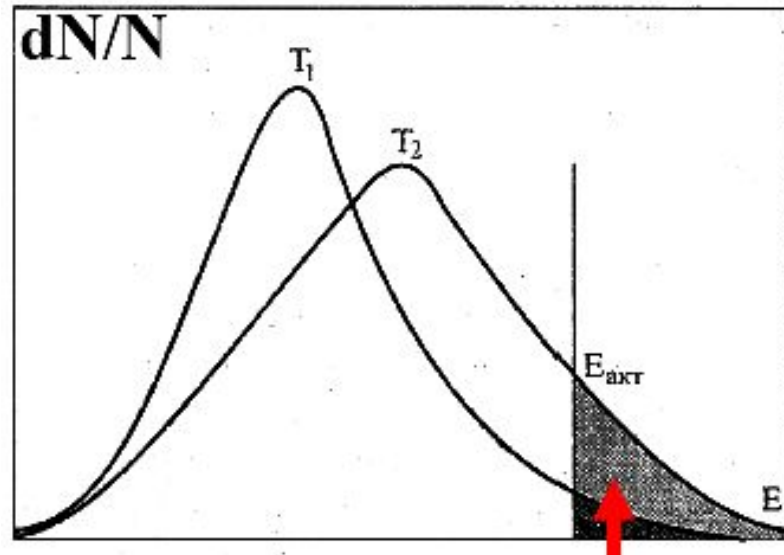
$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

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

# Теория активных соударений (ТАС)

## Три постулата

- протекание реакции обусловлено **столкновениями** между частицами
- к реакции приводит только **эффективное** столкновение – между частицами, обладающими **избытком** энергии
- столкновение приводит к реакции только, если частицы определенным образом **ориентированы** в пространстве



# Стерический фактор (P)

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

$$A = P \cdot Z$$

$Z$  – число всех соударений

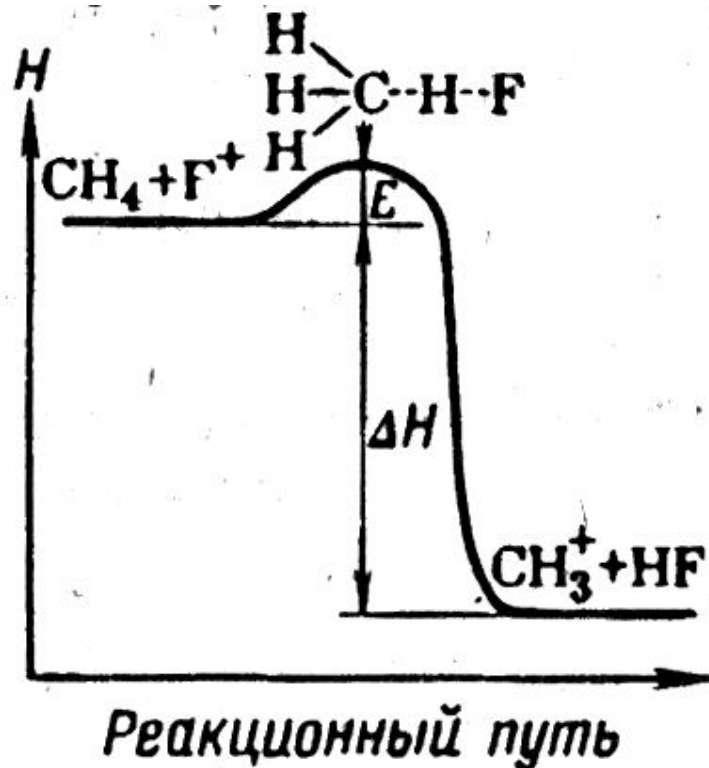
$P$  – стерический фактор, доля соударений, благоприятных в пространственном отношении (для осуществления реакции д.б. определенная ориентация молекул)

$\exp(-E_a/RT)$  – доля соударений, благоприятных в энергетическом отношении

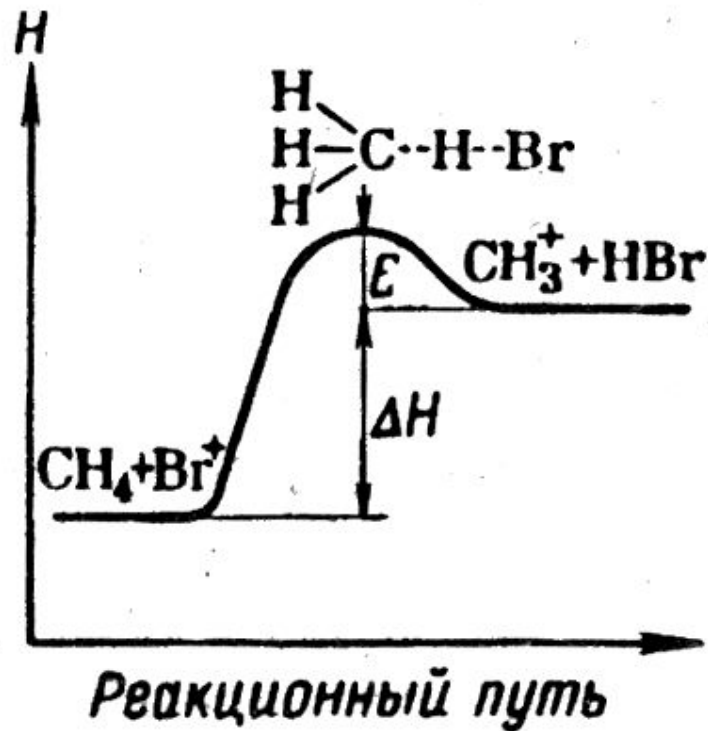
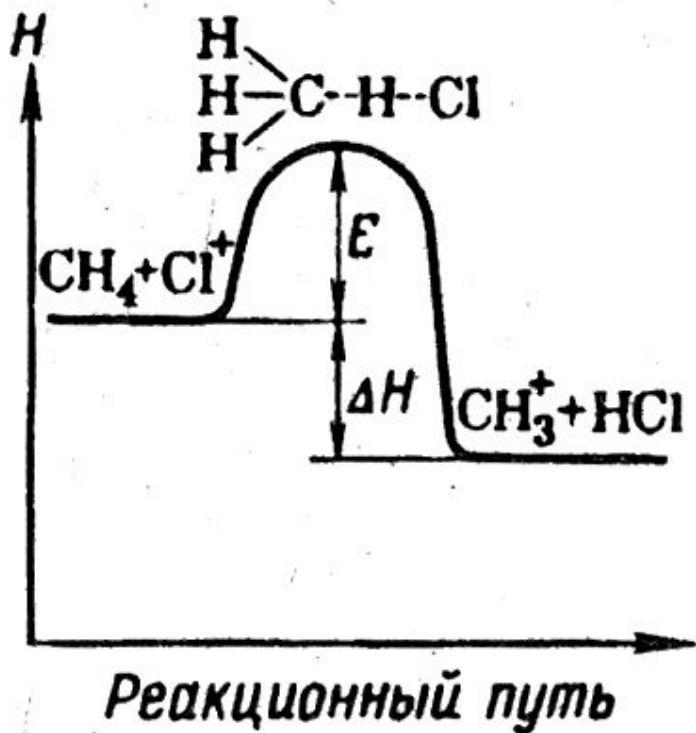


# Теория активированного комплекса (ТАК)

Превращение исходных веществ в продукты реакции идет через образование промежуточного **активированного комплекса** (переходного состояния)

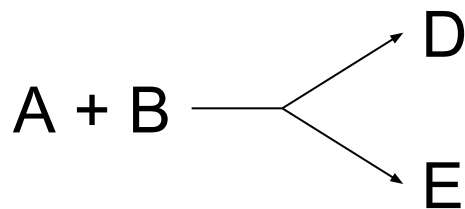


# Энтальпийные профили реакций

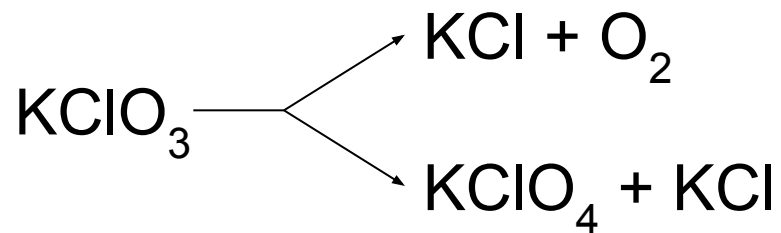


# Сложные реакции

**Параллельные реакции:** несколько процессов с участием одних и тех же исходных веществ

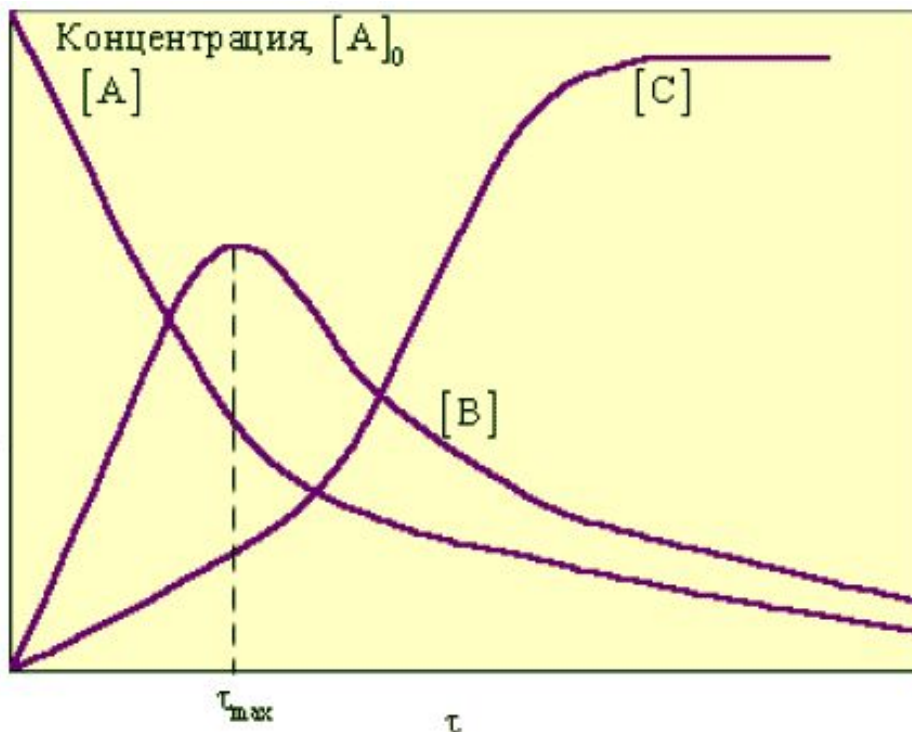


Скорость определяется наиболее **быстрой** стадией



# Сложные реакции

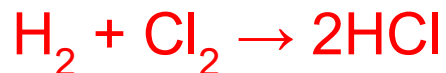
Последовательные реакции: образование конечных продуктов происходит через ряд промежуточных продуктов (скорость определяется самой медленной (лимитирующей) стадией)



# Цепные реакции

– реакции, которые вызываются свободными радикалами, под действием которых неактивные молекулы превращаются в активные

Неразветвленные ц. р.



Зарождение цепи (инициирование):  $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}\cdot$

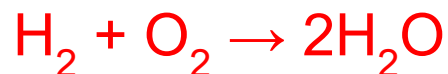
Развитие цепи:  $\text{H}_2 + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{HCl} + \text{H}\cdot$   
 $\text{H}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}\cdot$

Обрыв цепи:  $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$   
 $\text{H}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{HCl}$

# Цепные реакции

Нобелевская премия Н.Н. Семенов и С. Хиншельвуд

Разветвленные ц. р.



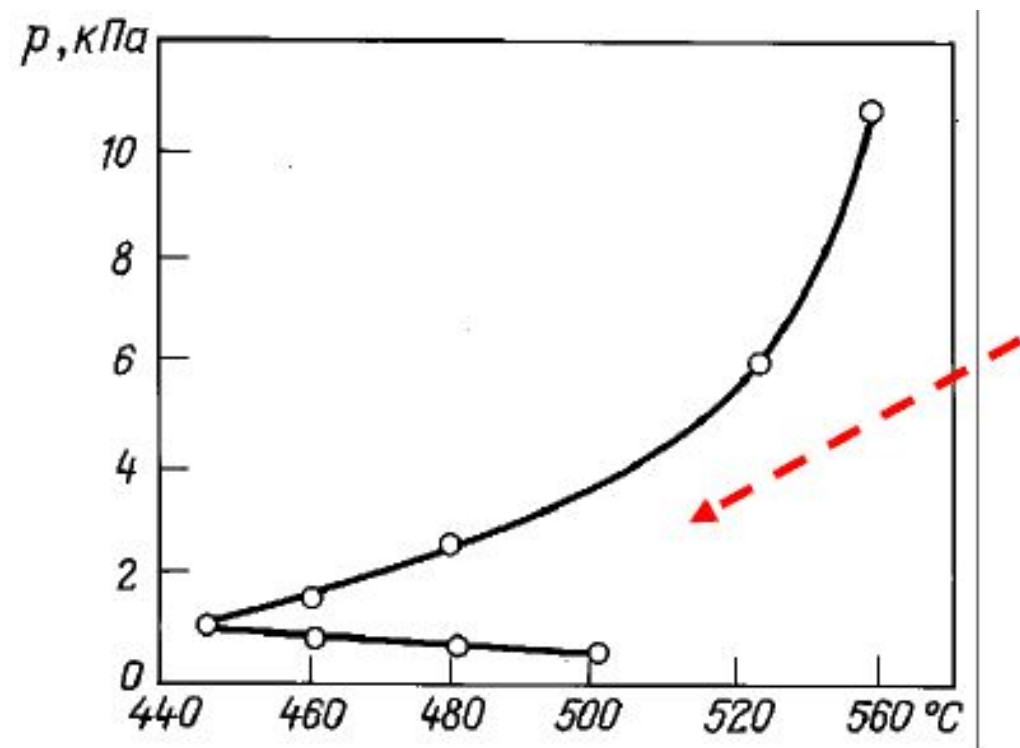
Зарождение цепи (инициирование):  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HO}\cdot$

Развитие цепи:  $\text{H}_2 + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}\cdot$

Разветвление цепи:  $\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{O}\cdot\cdot$   
 $\text{O}\cdot\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}\cdot + \text{HO}\cdot$

Обрыв цепи  
(в том числе на стенке сосуда):  $\text{H}\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

# Полуостров воспламенения



Полуостров воспламенения  
стехиометрической смеси  $\text{H}_2 + \text{O}_2$

Верхний и нижний пределы самовоспламенения

# Катализ

**Катализаторы** – вещества, ускоряющие химическую реакцию.

**Ингибиторы** – вещества, замедляющие химическую реакцию.

**Катализ** – изменение скорости реакции под действием катализатора.

## Катализатор

- ускоряет как прямую реакцию, так и обратную, **не смещает** равновесие, но способствует его установлению
- не расходуется в реакции

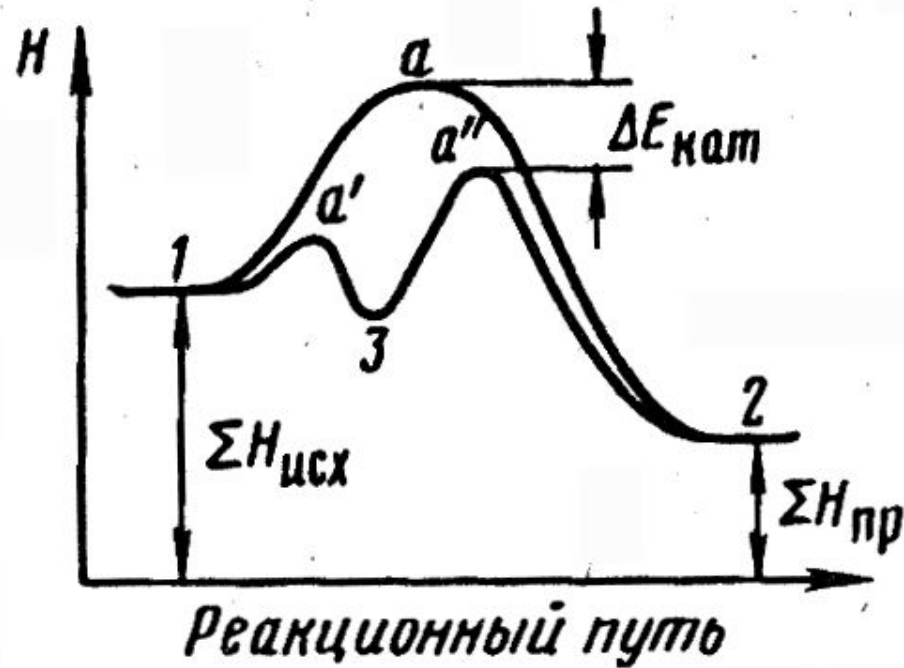
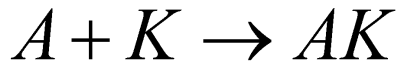


# Катализ

Без катализатора



С катализатором



$$\ln k = \ln A - E_a / RT$$

$$E_a = RT \ln \frac{A}{k}; \quad E_a^{\text{кат}} = RT \ln \frac{A}{k^{\text{кат}}}$$

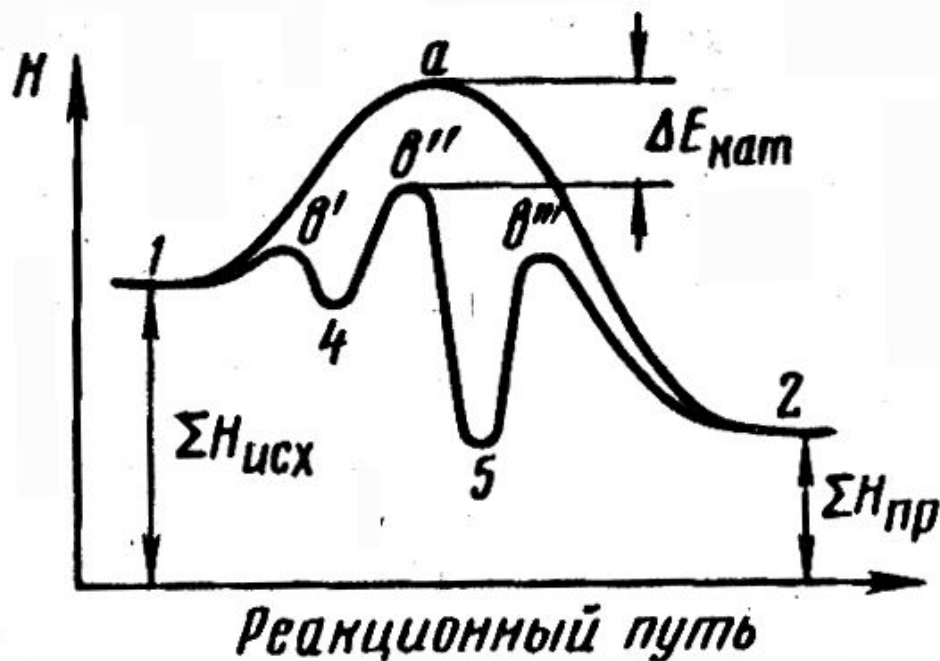
$$\Delta E_a = RT \ln \frac{k^{\text{кат}}}{k}$$

# Гетерогенный катализ

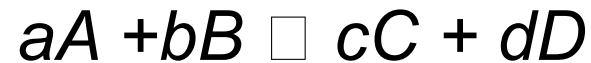
Реагирующая система и катализатор находятся в разных фазах

## Стадии гетерогенной каталитической реакции

- диффузия частиц к катализатору
- адсорбция на поверхности катализатора
- химическая реакция
- десорбция
- диффузия продуктов от поверхности



# Химическое равновесие



$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{– для растворов}$$

$$K_p = \frac{p^c_C p^d_D}{p^a_A p^b_B} \quad \text{– для газов}$$

**Константа равновесия (K)** –  
мера глубины протекания процесса  
(степени превращения исходных веществ в конечные)

# Константа равновесия и т.д. ВЕЛИЧИНЫ

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

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$$

– изотерма Вант-Гоффа

# Принцип Ле-Шателье

(качественная оценка смещения равновесия)

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается внешнее воздействие, то в системе возникает самопроизвольный процесс, компенсирующий данное воздействие.

# Влияние внешних условий на равновесие

## Концентрация

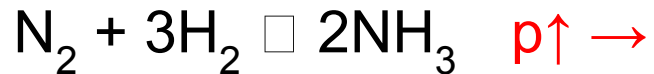
В систему добавлено **исходное** вещество:  
равновесие смещается вправо

В систему добавлен **продукт** реакции:  
равновесие смещается влево

# Влияние внешних условий на равновесие

Общее давление (для газовых реакций)

Увеличение общего давления смещает равновесие в сторону процесса, идущего с уменьшением числа молей газообразных веществ



# Влияние внешних условий на равновесие

Температура

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \ln K = \frac{-\Delta H^0 + T\Delta S^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

– изобара Вант-Гоффа

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta H^0 < 0, T_2 > T_1: K_2 < K_1, \quad \leftarrow$$

$$\Delta H^0 > 0, T_2 > T_1: K_2 > K_1, \quad \rightarrow$$