

ХИМИЯ

Гладышева Ирина Владимировна
к.х.н., доцент

Литература

- 1. Попков В.А., Пузаков С.А. Общая химия: Учебник. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. -976 с.**
- 2. Пузаков С.А. Сборник задач и упражнений по общей химии: Учеб. пособие/ С.А. Пузаков, В.А. Попков, А.А. Филиппова.- 2-е изд. испр. и доп. - М.: Высшая школа, 2007. -255 с.**

3. Литвинова Т.Н. Сборник задач по общей химии: Учеб. пособие для студентов мед. вузов. - 3-е изд., перераб./- М.: ООО "Изд-во ОНИКС", 2007. - 244 с.

Интернет-источники

- <http://www.chemlib.ru>
- [http://~~http://~~www.chem.msu.su](http://http://www.chem.msu.su)
- <http://www.xumuk.ru/>
- <http://www.alhimik.ru/>
- <http://alhimikov.net/>
- <http://chemistry.narod.ru>
/

I. Элементы химической термодинамики

Термодинамика - наука,
изучающая общие законы
взаимного превращения
одной формы энергии в
другую.

К настоящему времени
термодинамика содержит два
основных раздела:

**1. Равновесная термодинамика
(термодинамика
изолированных систем)**

**2. Неравновесная
термодинамика
(термодинамика открытых
систем)**

Система – это совокупность материальных объектов (тел), ограниченных каким-либо образом от окружающей среды

Элементы системы - части, обладающие определенными свойствами.

Термодинамические системы:

- **Гомогенная** – система, в которой каждое ее свойство (параметр) имеет одно и то же значение во всех точках объема или меняется плавно от точки к точке.
- **Гетерогенная** – система, которая состоит из нескольких гомогенных систем, отделенных друг от друга поверхностью раздела фаз, на которой свойства меняются скачком.

система

```
graph TD; A[система] --- B[изолированная]; A --- C[замкнутая]; A --- D[открытая]
```

изолированная

замкнутая

открытая

Изолированная система – система , которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией в форме работы или теплоты.

Закрытая (замкнутая) система – система, которая может обмениваться с окружающей средой лишь энергией и не может обмениваться веществом

Открытая система –
система, которая
обменивается с
окружающей средой и
энергией, и веществом.

Параметры системы

Интенсивные

(не зависят от массы или числа частиц в системе)

давление,
температура и
т.п.

Экстенсивные

(зависят от массы или числа частиц в системе)

общая энергия,
энтропия,
внутренняя
энергия

Термодинамический процесс – изменение параметров термодинамической системы



Энергия системы (W) -
совокупность двух частей:
зависящей от движения и
положения системы как
целого ($W_{ц}$) и не зависящей
от этих факторов (U)

$$W = W_{ц} + U$$

U - внутренняя энергия системы.

Первое начало термодинамики

- **термодинамическая система (например, пар в тепловой машине) может совершать работу только за счёт своей внутренней энергии или каких-либо внешних источников энергии**

$$Q = \Delta U + A$$

Энтальпия (H)

$$Q_p = \Delta U + A \quad (1),$$

где A – работа по перемещению поршня

$$Q_p = \Delta U + p \Delta V \quad (2),$$

где p – давление, ΔV – изменение объёма системы.

Формулу (2) можно переписать в следующем виде:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \quad (3)$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (4)$$

В этом выражении параметры в скобках обозначим H, т.е.

$$U_2 + pV_2 = H_2, \quad U_1 + pV_1 = H_1, \quad \text{тогда}$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Энтальпия H - внутреннее
теплосодержание системы

Для экзотермических реакций

$$Q > 0, \Delta H < 0$$

Для эндотермических реакций

$$Q < 0, \Delta H > 0$$

Количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся в результате химической реакции, называется **тепловым эффектом химической реакции.**

- **Термохимия** – раздел термодинамики, изучающий, теплоты химических реакций.

Закон Гесса:

Тепловой эффект химических реакций, протекающих при постоянном давлении или при постоянном объёме, не зависит от числа промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.

В термодинамике принята следующая запись теплот химических реакций:



В термохимии:



Теплотой сгорания вещества называется тепловой эффект реакции сгорания его (1 моль) с образованием устойчивых продуктов (для органических веществ это CO_2 и H_2O).

Первое следствие закона Гесса:

Теплота реакции равна сумме теплот сгорания начальных участников реакции за вычетом суммы теплот сгорания конечных участников реакции с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H_{\text{р}} = \sum_{\text{Н}} \nu_{\text{Н}} \Delta H_{\text{сгор,Н}} - \sum_{\text{К}} \nu_{\text{К}} \Delta H_{\text{сгор,К}}$$

где $\nu_{\text{Н}}$, $\nu_{\text{К}}$ - стехиометрические коэффициенты.

***Пример для реакции* $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow d\text{D}$**

$\Delta H_{\text{реакц.}} = a\Delta H_{\text{сгор}}(\text{A}) + b\Delta H_{\text{сгор}}(\text{B}) - d\Delta H_{\text{сгор}}(\text{D}).$

**Стандартная теплота
образования вещества**
- тепловой эффект
реакции образования
одного моль вещества
из простых веществ в
стандартных условиях
(ΔH^0_{298})
($T = 298\text{K}$ и $P = 1\text{ атм}$)

Второе следствие закона Гесса:

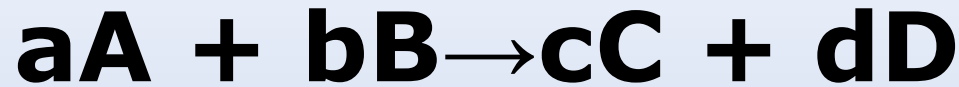
Теплота реакции равна сумме теплот образования конечных веществ за вычетом суммы теплот образования начальных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \sum_{\text{к}} \nu_{\text{к}} \Delta H_{\text{обр,к}} - \sum_{\text{н}} \nu_{\text{н}} \Delta H_{\text{обр,н}}$$

Или для стандартных условий:

$$\Delta H_{\text{реакц}}^0 = \sum_{\text{к}} \nu_{\text{к}} \Delta H_{\text{обр,к}}^0 - \sum_{\text{н}} \nu_{\text{н}} \Delta H_{\text{обр,н}}^0$$

Пример:



$$\Delta H_{\text{реакц.}} = [c \cdot \Delta H_{\text{обр}}(C) + d \cdot \Delta H_{\text{обр}}(D)]$$

$$- [a \cdot \Delta H_{\text{обр}}(A) + b \cdot \Delta H_{\text{обр}}(B)]$$

Второе начало термодинамики

- *Постулат Клаузиуса*

***Единственным результатом
любой совокупности
процессов не может быть
переход теплоты от менее
нагретого тела к более
нагретому.***

• Постулат Томсона

**Теплота наиболее
холодного из
участвующих в процессе
тел не может служить
источником работы.
(Теплота не может
полностью перейти в
работу).**

Энтропия –

**функция состояния
термодинамической системы,
используемая во втором законе
Т/Д для выражения через нее
возможности или
невозможности
самопроизвольного протекания
процесса
(введена Клаузиусом).**

Изменение энтропии определяется отношением количества теплоты, сообщенного системе или отведенного от нее, к температуре системы:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

где знак равенства относится к **равновесному процессу**, неравенства – к **неравновесному**.

Т.о. в равновесном процессе:

$$S = \frac{Q}{T}$$

**Если энтропия
увеличивается ($S > 0$), то
самопроизвольный
неравновесный процесс
возможен,**

если $S < 0$ – невозможен.

Все самопроизвольные процессы в изолированных системах идут в сторону увеличения энтропии до достижения равновесия, где она будет иметь постоянное и максимальное значение.

Изобарно-изотермический потенциал (Свободная энергия Гиббса)

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

где ΔH – изменение энтальпии,
 T – абсолютная температура,
 ΔS – изменение энтропии.

Если $\Delta G < 0$, процесс протекает самопроизвольно ,

если $\Delta G > 0$, то процесс невозможен.

Третье начало термодинамики

В. Нернст (1906) (тепловой закон Нернста): энтропия S любой системы стремится к конечному для неё пределу, не зависящему от давления, плотности или фазы, при стремлении температуры (T) к абсолютному нулю.

II. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика

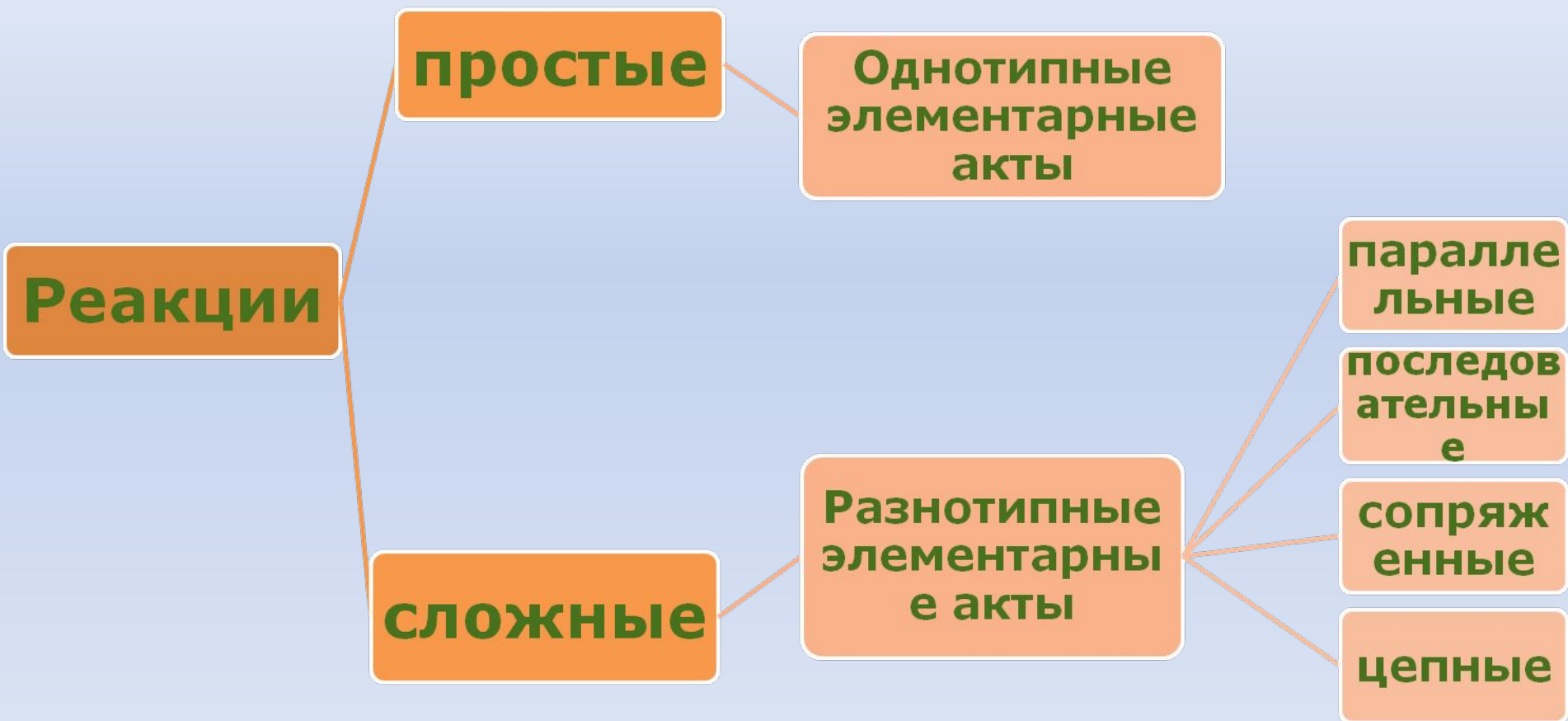
занимается

исследованием

механизмов реакций и

течения их во времени

Механизм реакции – последовательность и характер стадий химических реакций



Скорость химической реакции



**Скорость
реакции**

средняя

$$V_{\text{ср}} = \pm \Delta c / \Delta \tau$$

истинная

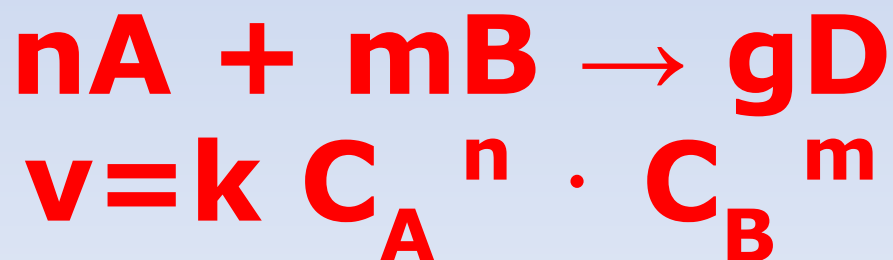
$$V_{\text{ист}} = \pm \partial c / \partial \tau$$

Факторы, влияющие на скорость химической реакции

- Природа реагирующих веществ**
- Концентрация реагирующих веществ**
- Температура**
- Присутствие катализаторов**

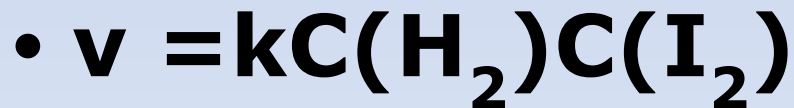
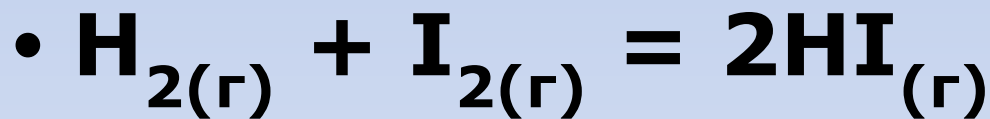
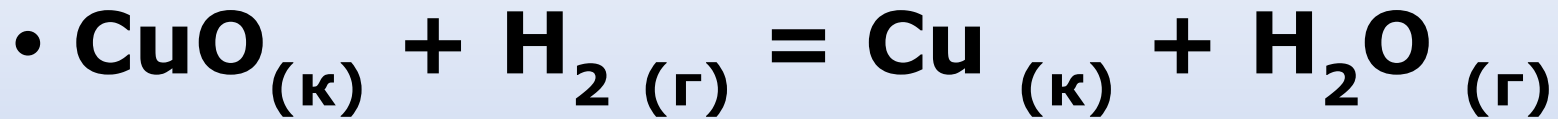
Закон действующих масс (К. Гульдберг и П. Вааге)

при постоянной температуре
скорость химической
реакции прямо
пропорциональна
концентрации реагирующих
веществ



- **Константа скорости k не зависит от концентраций веществ**
- **Закон действующих масс применим только к газообразным и растворенным веществам**

ПРИМЕРЫ



Молекулярность и порядок реакций

- **Молекулярность реакции** - число молекул, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия
- **Порядок реакции** — это сумма показателей степеней концентрации веществ в уравнении закона действующих масс

Реакция первого порядка

$$C = C_0 \cdot e^{-kt} \text{ или } \ln C = \ln C_0 - kt$$

- C – концентрация вещества в данный момент времени,
- C_0 – исходная концентрация вещества,
- k – константа скорости,
- t – время протекания реакции.

Время, в течение которого прореагировала половина начального количества вещества, называется **временем полураспада и обозначается $\tau_{1/2}$.**

Для реакции первого порядка:

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

Зависимость скорости реакции от температуры.

Правило Вант-Гоффа

при повышении температуры на каждые 10° скорость реакции увеличивается примерно в 2—4 раза

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{(\Delta T/10)}$$

$$k_2 = k_1 \cdot \gamma^{(\Delta T/10)}$$

**Температурный коэффициент
реакции (γ) - число,
показывающее, во сколько раз
увеличивается скорость данной
реакции при повышении
температуры на 10°**

Уравнение Аррениуса

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

- R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К,
- T – температура по шкале Кельвина,
- E_a – энергия активации,
- A – предэкспоненциальный множитель.

Энергия активации (E_a) - избыточная энергия, которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение могло привести к образованию нового вещества.

Молекулы, обладающие такой энергией, называются **активными молекулами.**

Уравнение Аррениуса позволяет
рассчитать константы скорости
реакций при различных
температурах:

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

а так же при изменении энергии
активации

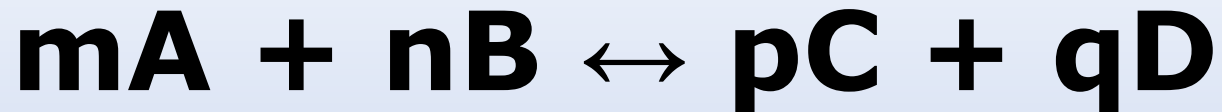
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = - \frac{E_{a2} - E_{a1}}{RT}$$

III. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

- **Химическое равновесие** — состояние химической системы, в котором обратимо протекает одна или несколько химических реакций, причём скорости прямой и обратной реакций равны между собой. Для системы, находящейся в химическом равновесии, концентрации реагентов, температура и другие параметры системы не изменяются со временем.

- **Термодинамически химическое равновесие определяется как соотношение концентраций исходных веществ и продуктов реакции, при котором энтропия системы имеет максимальное, а изобарно-изотермический потенциал – минимальное значение**

Константа химического равновесия



$$v_1 = k_1 \cdot C_A^m \cdot C_B^n$$

$$v_2 = k_2 \cdot C_C^p \cdot C_D^q$$

$$v_1 = v_2$$

$$k_1 \cdot C_A^m \cdot C_B^n = k_2 \cdot C_C^p \cdot C_D^q$$

$$k_1 / k_2 = C_C^p \cdot C_D^q / C_A^m \cdot C_B^n$$

$$K_p = C_C^p \cdot C_D^q / C_A^m \cdot C_B^n$$

Константа равновесия K_r -
частное от деления
произведения равновесных
концентраций продуктов и
исходных веществ реакции
(является величиной
постоянной)

Константа равновесия и энергия Гиббса.

Константа химического равновесия зависит от природы реагентов, от температуры и связана с изменением стандартной энергии Гиббса ΔG° химической реакции уравнением

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

Если $\Delta G^\circ < 0$ в равновесной смеси преобладают продукты взаимодействия.

Если же $\Delta G^\circ > 0$, то в равновесной смеси преобладают исходные вещества.

Смещение химического равновесия.

Принцип Ле Шателье:

*если на систему,
находящуюся в
равновесии,
воздействовать извне, то в
системе усилится то из
направлений процесса,
которое противодействует
данному воздействию.*

Влияние давления

Повышение давления, согласно принципу Ле-Шателье, должно смещать равновесие в сторону образования меньшего количества моль газообразных продуктов.

Влияние температуры

При повышении температуры химическое равновесие смещается в сторону эндотермической реакции и наоборот.

Влияние концентрации

Если в реакционную смесь ввести избыток одного из исходных веществ, то равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции. Аналогичный результат может быть достигнут путем удаления из системы продуктов реакции.

Влияние температуры на константу равновесия химической реакции выражается уравнениями **изобары и **изохоры Вант-Гоффа**:**

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

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

где $\Delta H = Q_p$, $\Delta U = Q_v$.

Катализ

- **Катализ** - процесс увеличения скорости реакции с помощью катализатора
- **Катализаторы** - вещества, которые увеличивают скорость химической реакции, оставаясь в конечном итоге неизменными по химическому составу и количеству

Особенности катализаторов:

- **Ускоряют реакцию, присутствуя в очень малых количествах**
- **Избирательность действия, то есть катализатор ускоряет одну реакцию и неэффективен для другой. Особенно это свойство проявляется у биологических катализаторов-ферментов**
- **Неизменность после реакции и возможность многократного использования**
- **Катализатор изменяет механизм реакции и направляет ее по такому пути, который характеризуется понижением энергии активации.**

Катализ

катализ

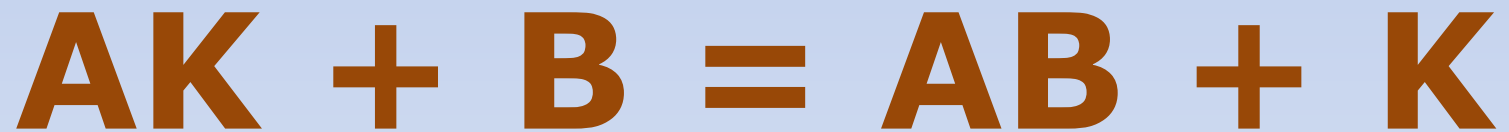
гомогенный

каталитическое разложение пероксида водорода в водном растворе в присутствии $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

гетерогенный

окисление SO_2 до SO_3 в присутствии катализатора, находящегося в твердой фазе

Механизм гомогенной каталитической реакции



Ферменты – биологические катализаторы, ускоряющие биохимические реакции в растениях и животных организмах.