Лекция 4

Почему и как идут химические реакции

План лекции

1. Классификация химических реакций.
2. Стехиометрическое описание химической реакции.
3. Энергетическая кривая элементарной химической реакции. Прямая и обратная реакции.
4. Термодинамическое описание химических реакций. Второй закон в применении к химическим процессам.
5. Химическое равновесие. Константа равновесия. Принцип Ле Шателье.
6. Характерные времена химических реакций. Энергетический барьер химической реакции. Способы активации реагентов.
7. Понятие о механизме химической реакции. Лимитирующая стадия.

Что такое химическая реакция

Это - превращение одних веществ (реагентов) в другие (продукты), происходящее за счет разрыва старых и/или образования новых химических связей.

Продукты отличаются от реагентов составом и/или строением.

При химических реакциях ядра атомов не изменяются, общее число атомов каждого вида остается неизменным.

Классификация химических реакций

По типу:
- соединения $A + B \rightarrow P$
- разложения $A \rightarrow P + Q$
- обмена (замещения) $A + BC \rightarrow AB + C$

По характеру переносимой частицы:
- перенос **протона** (кисл.-осн. реакции)
- перенос **электрона** (ок.-восст. реакции)

По тепловому эффекту:
- **экзо**термические (теплота выдел.)
- **эндо**термические (теплота погл.)

По обратимости:
- обратимые
- необратимые

Стехиометрические соотношения

Уравнение реакции

$$\sum_i \nu_i \mathrm{A}_i = \sum_j \nu_j \mathrm{B}_j$$

реагенты продукты

Стехиометрический расчет

$$\frac{n(\mathrm{A}_i)}{\nu_i} = \frac{n(\mathrm{B}_j)}{\nu_j}$$

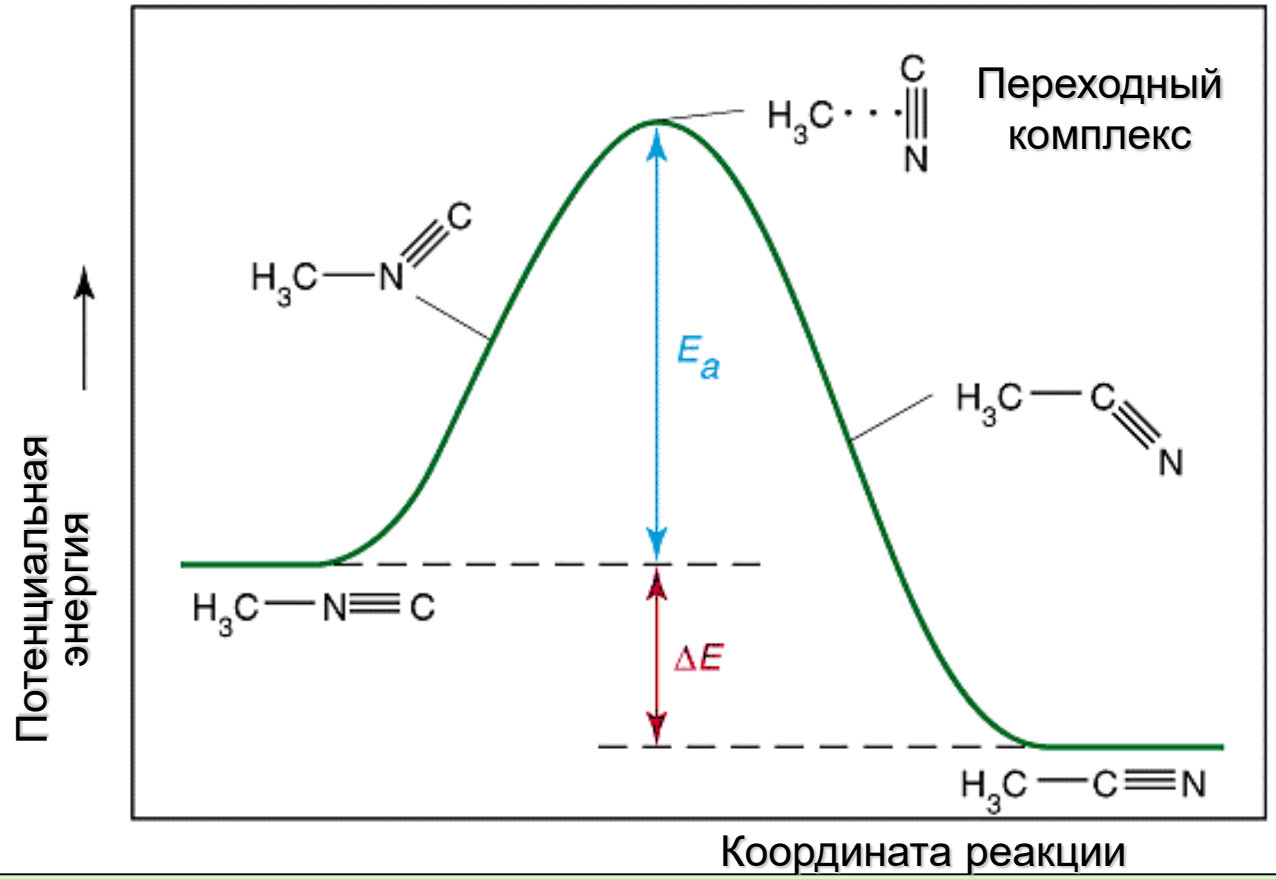
Химическая переменная

$$d\xi = -\frac{dn(\mathrm{A}_i)}{\nu_i} = \frac{dn(\mathrm{B}_j)}{\nu_j}$$

$$\begin{cases} n_i = n_{i,0} - \nu_i \xi & \text{(реагенты)} \\ n_j = n_{j,0} + \nu_j \xi & \text{(продукты)} \end{cases}$$

Энергетическая кривая

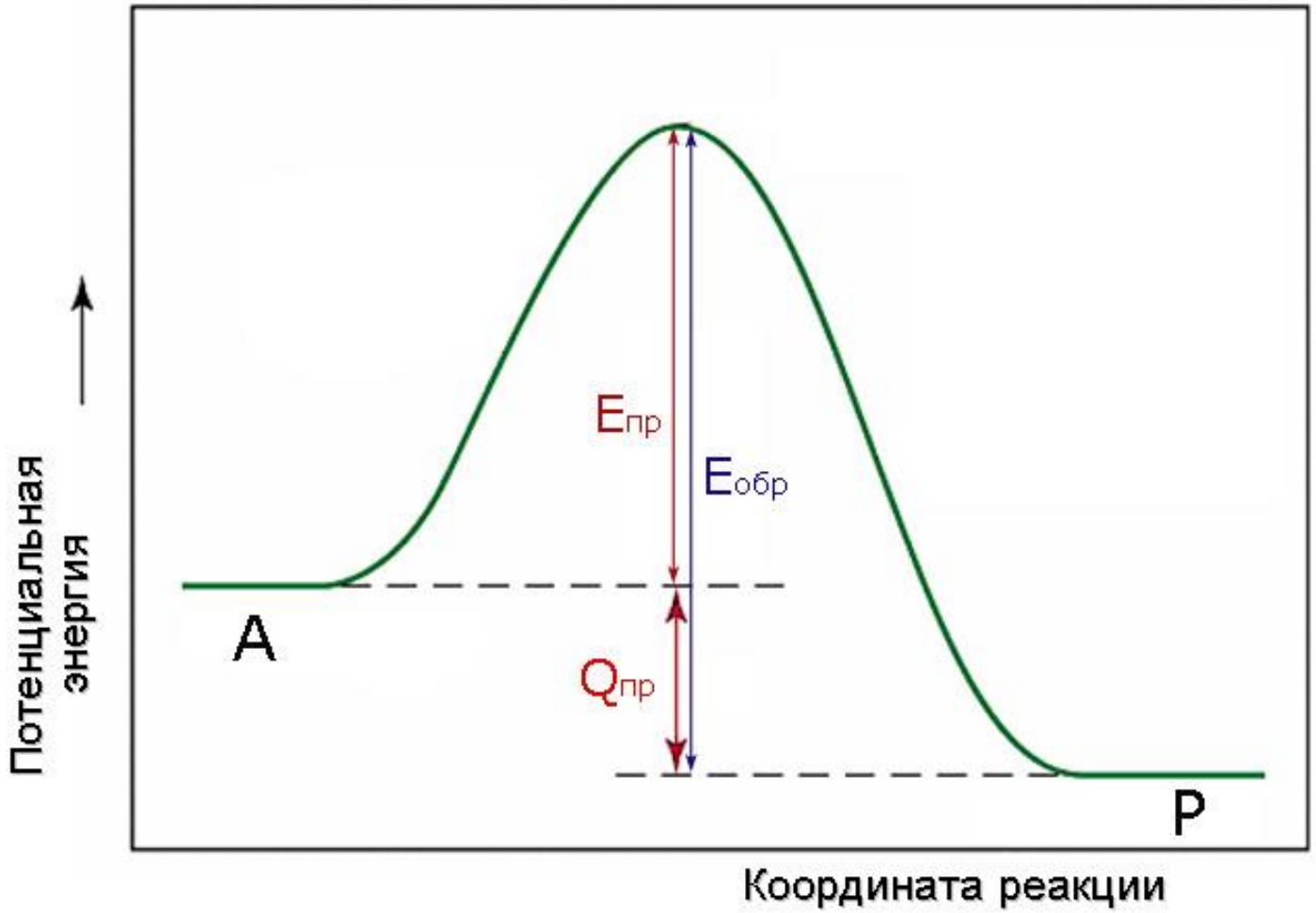
Сечение полной поверхности потенциальной энергии ядер вдоль пути наименьшей энергии



Переходный (активированный) комплекс – конфигурация ядер, соответствующая переходу от реагентов к продуктам.

Прямая и обратная реакции

Теоретически все реакции обратимы, практически – нет



$Q_{обр} = -Q_{пр}$

$E_{обр} = E_{пр} + Q_{пр}$

Почему идут химические реакции

- **Общий принцип – термодинамический:** самопроизвольные реакции увеличивают общую энтропию Вселенной
- **Необходимое условие – кинетическое:** надо преодолеть энергетический барьер между реагентами и продуктами.
  Способы:
  а) нагревание;
  б) действие света;
  в) использование катализатора;
  г) подбор растворителя.

Термодинамическое описание химической реакции

$$\sum_i \nu_i \mathrm{A}_i = \sum_j \nu_j \mathrm{B}_j$$ – уравнение реакции

$$\Delta_r F = F(\text{прод.}) - F(\text{реаг.}) = \sum_j \nu_j F(\mathrm{B}_j) - \sum_i \nu_i F(\mathrm{A}_i)$$

F = H(энтальпия), S(энтропия), G (энергия Гиббса)

$G = H - TS$

Для расчета $\Delta_r H$ и $\Delta_r G$ используют формулу:

$$\Delta_r F = \Delta_f F(\text{прод.}) - \Delta_f F(\text{реаг.}) = \sum_j \nu_j \Delta_f F(\mathrm{B}_j) - \sum_i \nu_i \Delta_f F(\mathrm{A}_i)$$

Термодинамическое описание химической реакции

$\Delta_r H = Q_p$ – тепловой эффект реакции при постоянном давлении

$\Delta_r H < 0$ – теплота выделяется

$\Delta_r H > 0$ – теплота поглощается

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

характеризует возможность протекания реакции

$\Delta_r G < 0 \Rightarrow$ A $\rightarrow$ P

$\Delta_r G > 0 \Rightarrow$ A $\leftarrow$ P

Второй закон в химии

Самопроизвольно могут протекать ТОЛЬКО те химические реакции, которые приводят к увеличению **общей энтропии** Вселенной.

Химические системы – не изолированы, в них поглощается или выделяется теплота

$$\Delta S_{\text{Всел.}} = \Delta S_{\text{хим.р.}} + \Delta S_{\text{окр.ср.}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{окр.ср.}} = -\frac{\Delta H_{\text{хим.р.}}}{T},$$

$$\Delta S_{\text{хим.р.}} - \frac{\Delta H_{\text{хим.р.}}}{T} > 0$$

$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

Энтальпийный и энтропийный факторы

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

общий критерий самопроизвольности химических реакций при P,T = const

Теплота	**Энтропия**	**Реакция возможна при**	**Пример**
Выделяется $\Delta H < 0$	Увеличивается $\Delta S > 0$	любых температурах	$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$
Выделяется $\Delta H < 0$	Уменьшается $\Delta S < 0$	низких температурах, когда $\lvert\Delta H\rvert > T\lvert\Delta S\rvert$	$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$
Поглощается $\Delta H > 0$	Увеличивается $\Delta S > 0$	высоких температурах, когда $T\Delta S > \Delta H$	$CaCO_3 = CaO + CO_2$

Справочные и расчетные данные

Индивидуальные вещества в стандартном состоянии:

C_p – изобарная теплоемкость

S^o – абсолютная энтропия

$(G^o - H^o_{298}) / T$ – приведенный потенциал Гиббса

$H^o - H^o_{298}$ – энтальпия, отсчитанная от 298 К

$\Delta_f H^o_{298}$ – энтальпия образования

$\Delta_f G^o_{298}$ – энергия Гиббса образования

Химические реакции:

$\Delta_r C_p$ – изменение теплоемкости

$\Delta_r S^o$ – изменение энтропии (энтропия реакции)

$\Delta_r H^o$ – изменение энтальпии (энтальпия реакции)

$\Delta_r G^o$ – изменение энергии Гиббса

$\lg K$ – логарифм константы равновесия реакции

Химическое равновесие

Химическое равновесие – состояние системы, в которой протекают химические реакции, но:

1) количества веществ не зависят от времени,
2) отсутствуют потоки массы и энергии.

При химическом равновесии **скорости прямой и обратной реакций равны**

Термодинамическое условие химического равновесия:

$$\Delta_r G = 0$$

Химическое равновесие характеризуется константой равновесия K

$K >> 1$ – реакция идет практически **до конца**

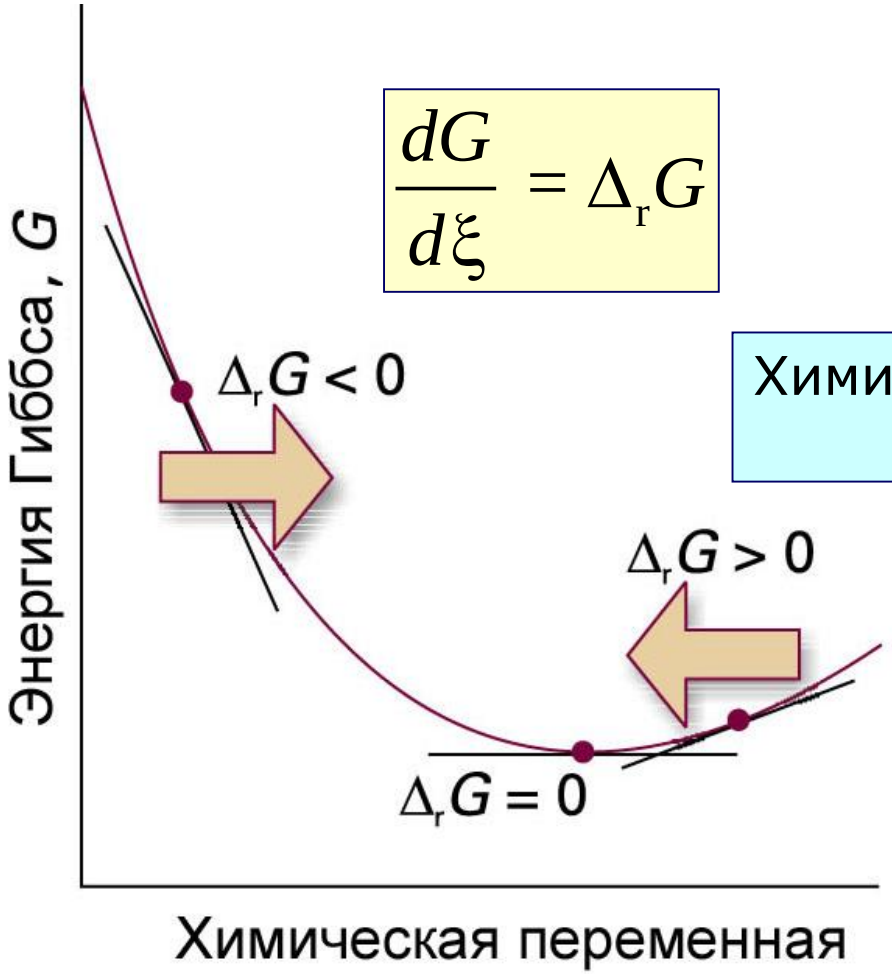
$K << 1$ – реакция практически ***не идет***

$K \sim 1$ – в равновесной смеси присутствуют как продукты, так и реагенты

Зависимость энергии Гиббса от химической переменной, $G(\xi)$

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta_r G$$

НЕ ПУТАТЬ с энергетич. кривой !!!

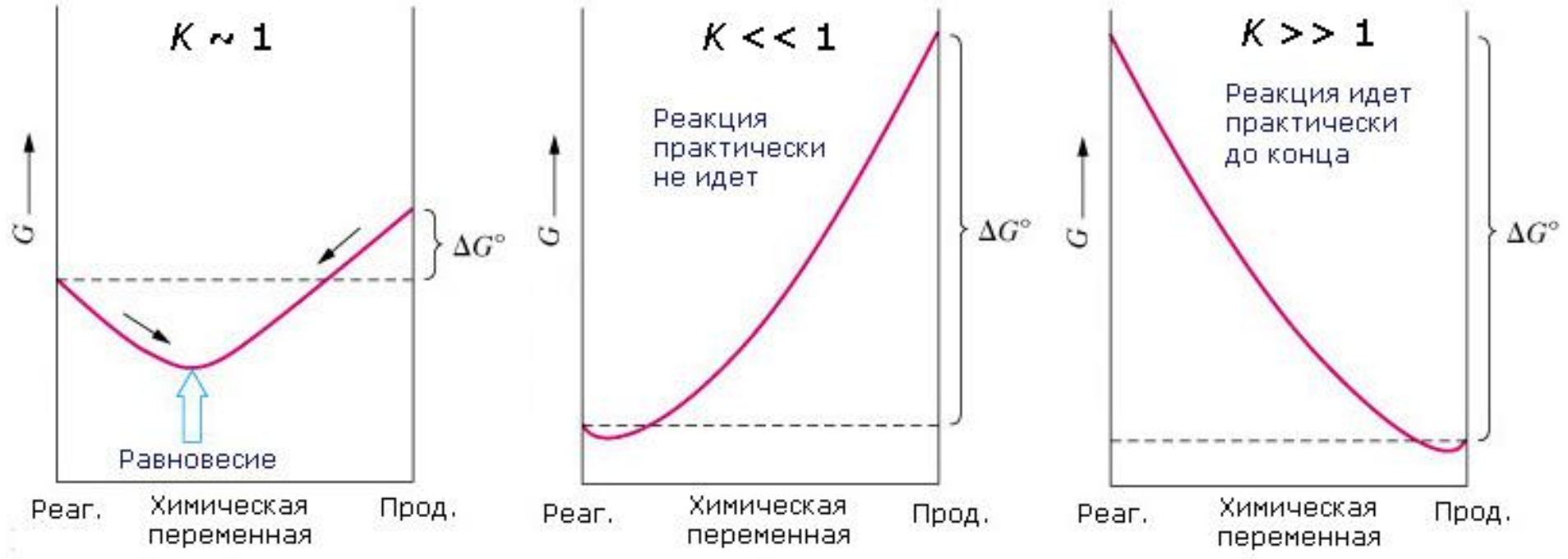


Химическое равновесие УСТОЙЧИВО

$A = -\Delta_r G$ – химическое сродство (движущая сила реакции)

Физики, 1 курс. Весна 2017

Зависимость $G(\xi)$. Три случая



НЕ ПУТАТЬ
с энергетич.
кривой !!!

Константа равновесия

$$\sum_i \nu_i \mathrm{A}_i = \sum_j \nu_j \mathrm{B}_j$$

$$K_a = \left(\frac{\prod\limits_{j(\text{прод.})} a_j^{\nu_j}}{\prod\limits_{i(\text{реаг.})} a_i^{\nu_i}} \right)_{\text{eq}}$$

a_i – активность i-го вещества

$$a_i = \begin{cases} p_i / p^\circ & - \text{ идеальный газ} \\ c_i / \ 1 \text{ моль/л} & - \text{ раствор} \\ 1 & - \text{ чистое ж. или тв. вещество} \end{cases}$$

$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT} \right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT} \right) \exp\left(\frac{\Delta_r S_T^\circ}{R} \right)$$

Примеры констант равновесия

$$C_2H_{4(г)} + H_2O_{(г)} \rightleftarrows C_2H_5OH_{(г)}$$

$$K_a = K_p = \frac{p_{C_2H_5OH}}{p_{C_2H_4}\, p_{H_2O}} \qquad (p^\circ = 1)$$

$$2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftarrows 2SO_{3(г)}$$

$$K_a = K_p = \frac{p^2_{SO_3}}{p^2_{SO_2}\, p_{O_2}}$$

$$NH_4Cl_{(тв)} \rightleftarrows NH_{3(г)} + HCl_{(г)}$$

$$K_a = \frac{p_{NH_3}\, p_{HCl}}{a_{NH_4Cl}} = p_{NH_3}\, p_{HCl}$$

$$Mb_{(р\text{-}р)} + O_{2(г)} \rightleftarrows MbO_{2(р\text{-}р)}$$

$$K_a = \frac{a_{MbO_2}}{a_{Mb}\, p_{O_2}} \approx \frac{[MbO_2]}{[Mb]\, p_{O_2}}$$

Пример расчета равновесия

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_f G^\circ_{298}(CaO) + \Delta_f G^\circ_{298}(CO_2) - \Delta_f G^\circ_{298}(CaCO_3) =$$
$$= -604 + (-394) - (-1129) = 131 \text{ кДж/моль}$$

$$p_{CO_2} = K_p = \exp\left(-\frac{131000}{8.314 \cdot 298}\right) = 1.1 \cdot 10^{-23} \text{ бар} \sim 250 \frac{\text{молекул}}{\text{м}^3}$$

$$p_{CO_2} = 1 \text{ бар} \Rightarrow K_p = 1 \Rightarrow \Delta_r G^\circ_T = 0$$

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ_T}{\Delta_r S^\circ_T} \sim 1100 \text{ K}$$

Еще один расчет

$$A = 2B$$

Пример:

$$\underset{1-x}{\overset{1}{N_2O_{4(г)}}} \rightleftarrows \underset{2x}{\overset{0}{2NO_{2(г)}}} \qquad \sum = 1+x$$

$$K_p = \frac{p_B^2}{p_A} = \frac{\left(\frac{2x}{1+x}p\right)^2}{\frac{1-x}{1+x}p} = \frac{4x^2}{1-x^2}p$$

$$x = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4p}}$$

При увеличении давления константа газового равновесия не изменяется, но выход продуктов уменьшается, то есть равновесие смещается влево – в сторону уменьшения объема

Принцип Ле Шателье

При внешнем воздействии на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, последнее смещается так, чтобы ослабить это воздействие.

«Смещение равновесия» вправо означает, что образуется больше продуктов (увеличивается выход прямой реакции), влево – больше реагентов (выход уменьшается).

Принцип Ле Шателье следует из устойчивости химического равновесия.

(Устойчивость любого термодинамического равновесия следует из постулатов термодинамики)

Некоторые качественные принципы

- Узнать, пойдет реакция или нет, можно ТОЛЬКО экспериментально.
- Как правило, хорошо реагируют друг с другом вещества разной природы:
  металл + неметалл
  кислота + основание
  окислитель + восстановитель
- Во многих необратимых реакциях продукты уходят из сферы реакции:
  а) выделяются в виде газа
  б) выпадают из раствора в виде осадка
  в) ионы связываются в молекулы слабого электролита

Химическая кинетика. Время в химии

Характерные времена химических реакций:

- 10^{-14} – 10^{-11} с – элементарные реакции образования и разрыва химических связей
- 10^{-6} с – взрывные реакции и реакции ионного обмена в растворе
- 10^{0} – 10^{4} с – органические реакции
- > 10^{12} с – образование и разрушение горных пород

Время в химии изучает химическая кинетика – наука о скоростях и механизмах химических реакций

Механизм реакции

Механизм химической реакции - **совокупность элементарных реакций**, которые протекают в реакционной системе и реализуют превращение исходных веществ в продукты

Элементарная реакция – одна стадия (один максимум на энергетической кривой)

$H_2 + Cl_2 = 2HCl$

$Cl_2 \rightarrow 2Cl$	зарождение цепи
$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	развитие цепи
$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$	
$Cl + Cl \rightarrow Cl_2$	обрыв

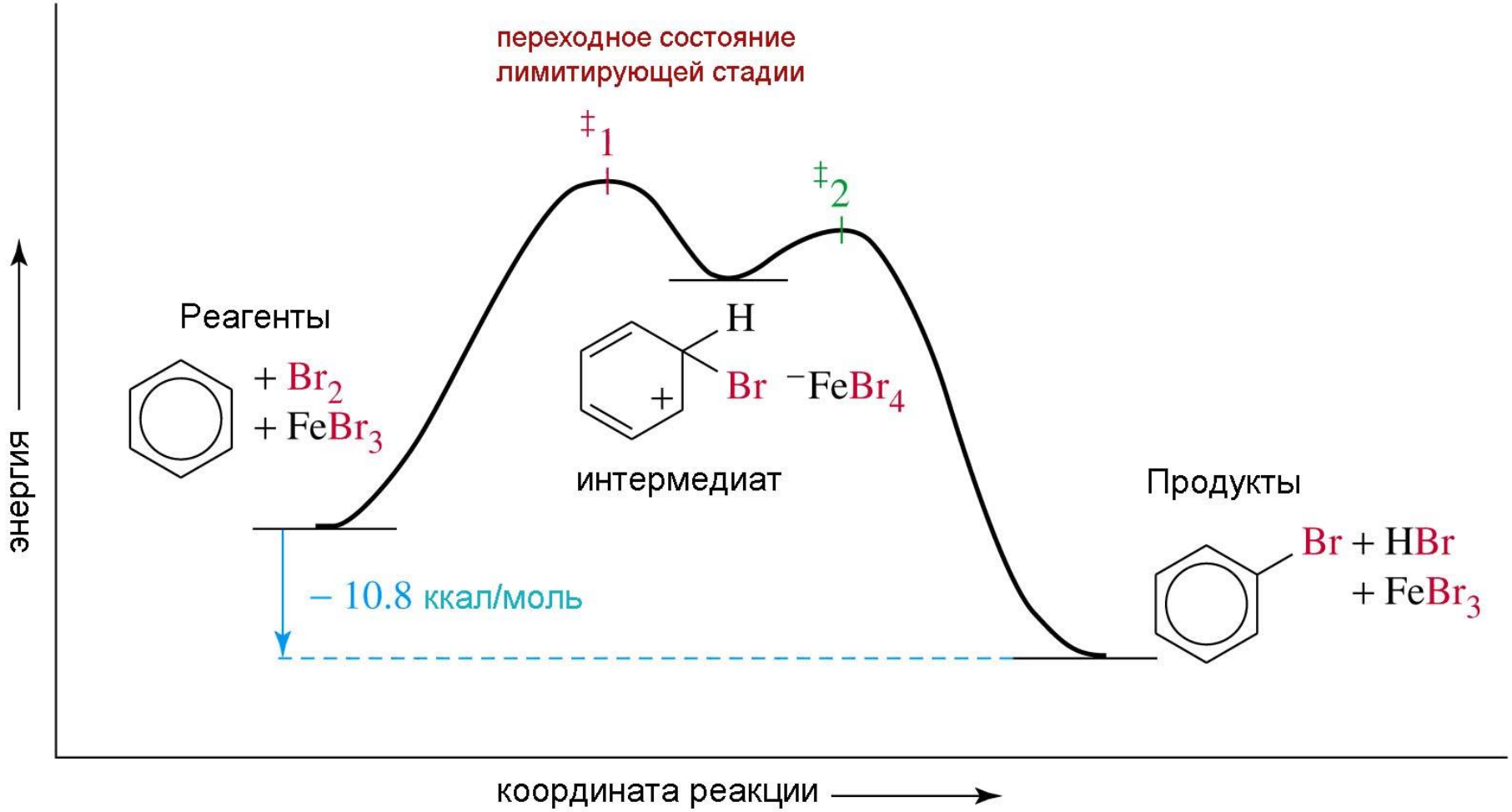
$H_2 + I_2 = 2HI$

1) $I_2 \rightarrow 2I$

2) $2I \rightarrow I_2$

3) $2I + H_2 \rightarrow 2HI$

Двухстадийная реакция



Скорость реакции

Скорость реакции по веществу, r_i – изменение количества частиц *i*-го вещества в единицу времени в единице объема

$$r_i = \frac{1}{V}\frac{dN_i}{dt} \overset{V=const}{=} \frac{dc_i}{dt}$$

скорость реакции в закрытой системе уменьшается по мере ее протекания

От чего зависит скорость реакции?

- От концентрации (поверхности) – закон действующих масс
- От времени: уменьшается в ходе реакции
- От температуры: увеличивается при нагр.
- От катализатора: увеличивается

Способы активации реагентов:

1. Нагревание
2. Измельчение (для тв.) или увеличение конц-ии
3. Использование катализатора
4. Освещение
5. Подбор растворителя

Кинетический закон действующих масс

Скорость **элементарной** реакции пропорциональна произведению концентраций каждого из реагентов в степенях, равных молекулярности по данному веществу $aA + bB \rightarrow zZ$

$$r = kc_A^a c_B^b$$

Кинетическое уравнение

Константа скорости, $k(T)$

Скорость **сложной** реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в некоторых степенях

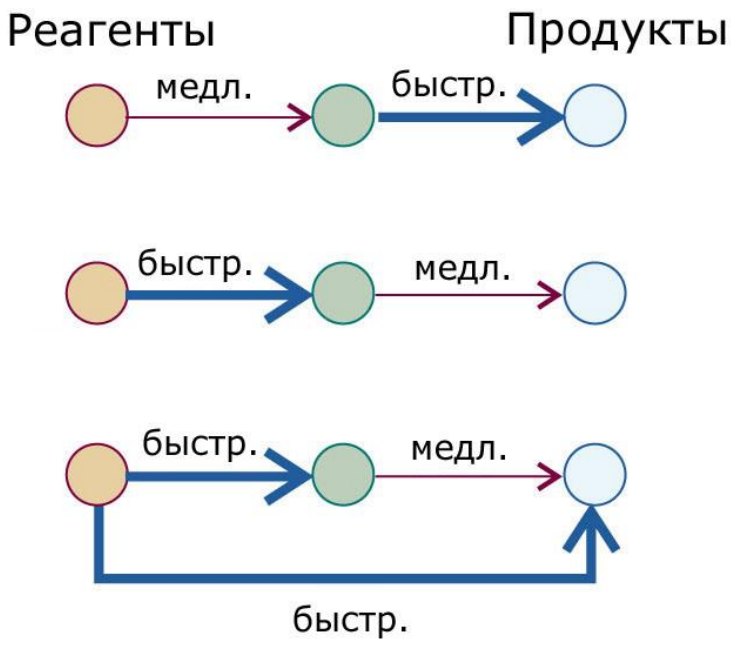
$$r = k_{эксп} c_A^{n_A} c_B^{n_B}$$

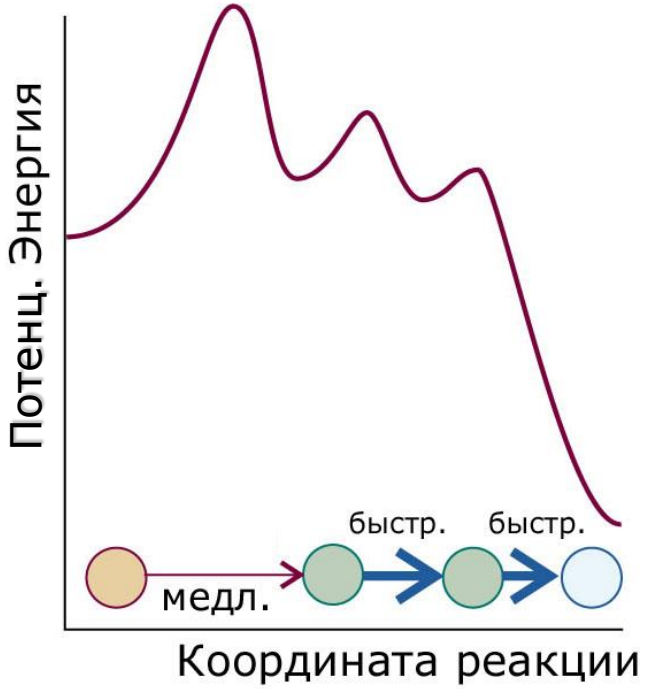
Порядки реакции по веществам – n_A, n_B (могут быть положительными, отрицательными, нулевыми, дробными)

Общий порядок реакции: $n_A + n_B$

Принцип лимитирующей стадии

В **последовательных** реакциях общая скорость процесса определяется скоростью самой **медленной** стадии, а в **параллельных** – скоростью самой **быстрой** стадии





Примеры вопросов для экзамена

1. Укажите, какой фактор – энтропийный, энтальпийный или оба – определяет направление следующих реакций в газовой фазе:
   $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$, ($\Delta H > 0$);
   $8CO + 17H_2 \rightarrow C_8H_{18} + 8H_2O$, ($\Delta H > 0$);
   $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$, ($\Delta H < 0$);
   $C_8H_{18} \rightarrow 3C_2H_4 + C_2H_6$, ($\Delta H > 0$)?

2. Напишите выражение для константы равновесия реакции:
   а) $3O_2(г) \leftrightarrow 2O_3(г)$;
   б) $C(тв) + H_2O(г) \leftrightarrow CO(г) + H_2(г)$.

3. Как можно сместить вправо равновесие в реакциях:
   а) $CO(г) + 2H_2(г) \leftrightarrow CH_3OH(г)$, ($\Delta H < 0$)
   б) $Fe_2O_3(тв) + 3C(тв) \leftrightarrow 2Fe(тв) + 3CO(г)$, ($\Delta H > 0$)?

4. Запишите выражение для зависимости скорости элементарных реакций от концентрации:
   а) $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$; б) $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_5 + Br$;
   в) $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$; г) $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$.

Важнейшие формулы

Расчет по уравнению реакции

$$\sum_i \nu_i \mathrm{A}_i = \sum_j \nu_j \mathrm{B}_j \qquad \frac{n(\mathrm{A}_i)}{\nu_i} = \frac{n(\mathrm{B}_j)}{\nu_j}$$

Изменение термодинамических функций в реакции

$$\Delta_r F = F(\text{прод.}) - F(\text{реаг.}) = \sum_j \nu_j F(\mathrm{B}_j) - \sum_i \nu_i F(\mathrm{A}_i)$$

Критерий самопроизвольности химической реакции

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

Связь константы равновесия со станд. энергией Гиббса реакции

$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT}\right)$$

Скорость реакции

$$r_i = \frac{1}{V}\frac{dN_i}{dt} \overset{V=const}{=} \frac{dc_i}{dt}$$

Коротко о главном

1. **Химическая реакция** – превращение реагентов в продукты. При химических реакциях ядра атомов не изменяются.
2. Между реагентами и продуктами всегда есть **энергетический барьер** (переходное состояние). Для его преодоления используют активацию реагентов или катализатор.
3. Химические реакции подчиняются **Второму Закону**. Самопроизвольные химические реакции **увеличивают энтропию Вселенной**. В самопроизвольных реакциях **энергия Гиббса уменьшается**.
4. Состояние химического равновесия между реагентами и продуктами характеризуется **константой равновесия**. Чем больше константа равновесия, тем дальше прошла реакция.
5. Многие термодинамически возможные реакции не идут. Возможность практического осуществления реакции зависит от ее **скорости**. Скорость определяется высотой энергетического барьера и состоянием реагентов (температура, концентрация, площадь поверхности)

Основные понятия

- Химическая реакция. Уравнение реакции
- Химическая переменная
- Энергетическая кривая химической реакции
- Энергия активации
- $\Delta_r H$, $\Delta_r S$, $\Delta_r G$
- Энтальпийный и энтропийный факторы
- Константа равновесия
- Принцип Ле Шателье
- Элементарная стадия. Механизм реакции
- Скорость элементарной реакции
- Закон действующих масс (кинетический)
- Лимитирующая стадия

Литература

1. Еремин, Борщевский. Общая и физическая химия. – Гл. 1, 28.
2. Еремин. Теоретическая и математическая химия. – Глава 3. §§ 1, 2, 4. Глава 4, §§ 1-3.
3. Ахметов. Неорганическая химия. – Раздел 5, гл. 1-4.
4. Глинка. Общая химия. – Глава 6.