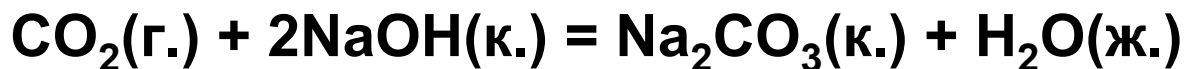


# Лекция 2

Энергия Гиббса. Стандартная энергия Гиббса образования вещества. Расчет энергии Гиббса реакции. Кинетика химических реакций.



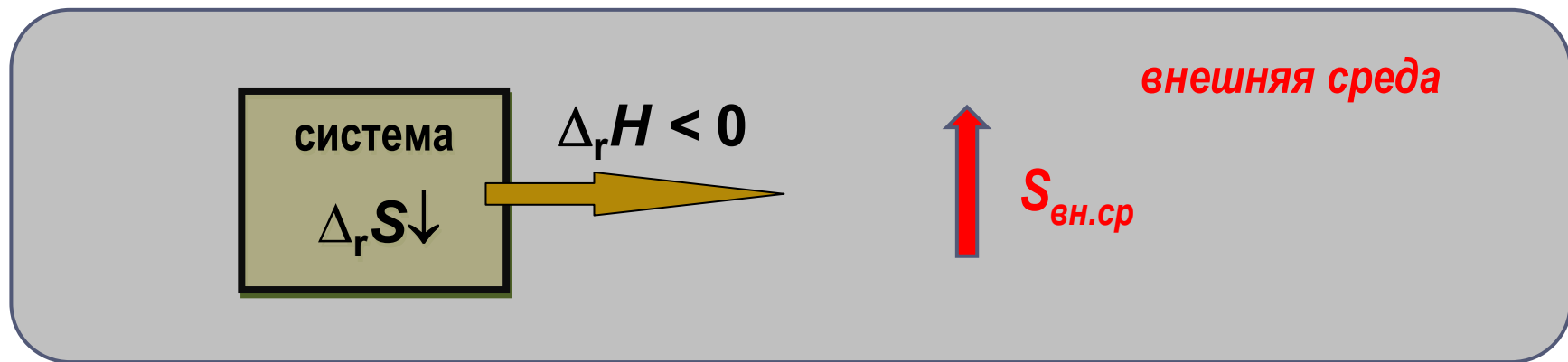
## ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ СИСТЕМЫ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ



$$S^\circ \quad 213,7 \quad 64,4 \quad 135 \quad 70,1 \quad \text{Дж/К}\cdot\text{моль}$$

$$\Delta_r S^\circ = 70,1 + 135 - 2 \cdot 64,4 - 213,7 = \underline{-137,4} \text{ Дж/К} < 0$$

$$\Delta_r H^\circ = -210,4 \text{ кДж} < 0$$



$$\Delta S_{\text{вн.сп.}} = \frac{Q}{T} = \frac{-\Delta_r H}{T}$$

$$\Delta S_{\text{общ.}} = \Delta_r S + \Delta S_{\text{внеш.сп.}} = \Delta_r S - \frac{\Delta_r H}{T} = 568,6 \text{ Дж/К} > 0$$

# ЭНЕРГИЯ ГИББСА

**В самопроизвольном процессе**

$$\Delta_r S - \frac{\Delta_r H}{T} > 0 \quad \text{или} \quad \Delta_r H - T\Delta_r S < 0$$

$\Delta G$ - энергия Гиббса

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

$\Delta_r G < 0$  — можно получить полезную работу



$\Delta_r G > 0$  — необходимо затратить работу



# ЭНЕРГИЯ ГИББСА

В таблицах  $\Delta_f G^\circ_{298}$

**Стандартная энергия Гиббса образования  $\Delta_f G^\circ$  — изменение энергии Гиббса при образовании 1 моля вещества в стандартном состоянии из простых веществ в стандартных состояниях элементов**

$\Delta H$  — (не имеет абс. вел.)

$S$  — (имеет абс. вел.)

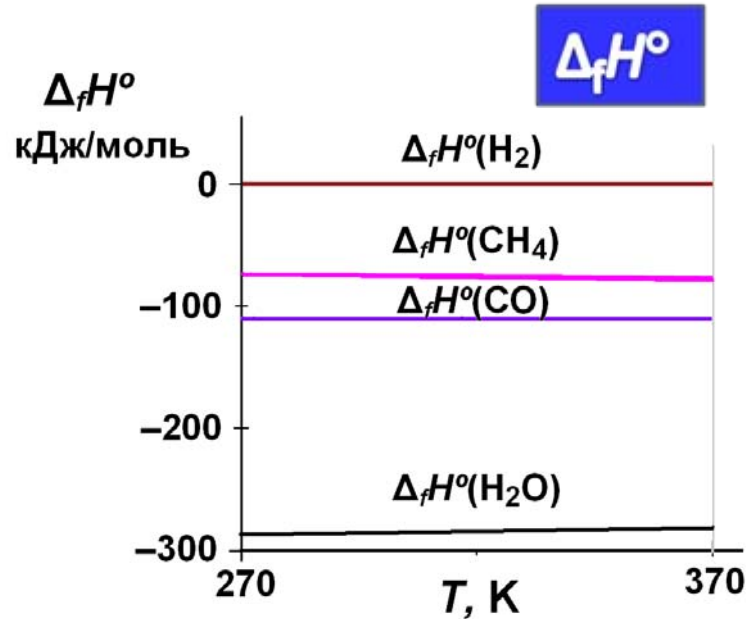
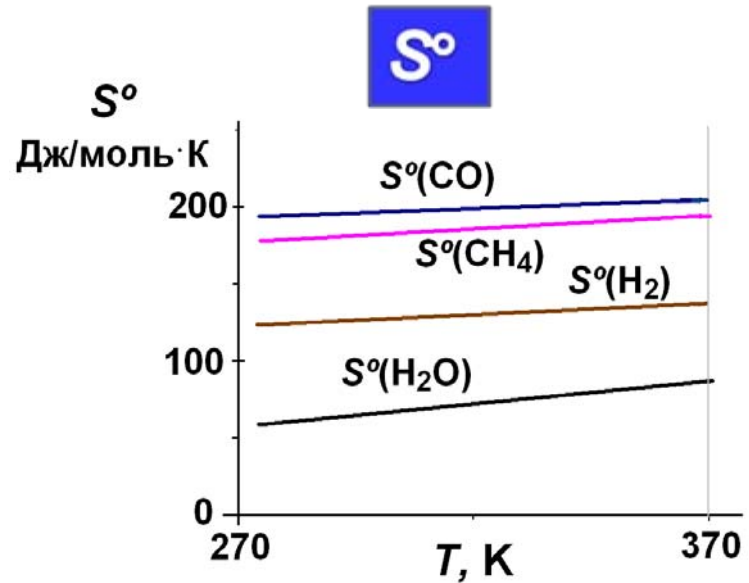
$\Delta G$  — не имеет абсолютной величины

**Энергия Гиббса образования  $\Delta_f G^\circ$  простого вещества в стандартном состоянии элемента при любой температуре равна нулю.**

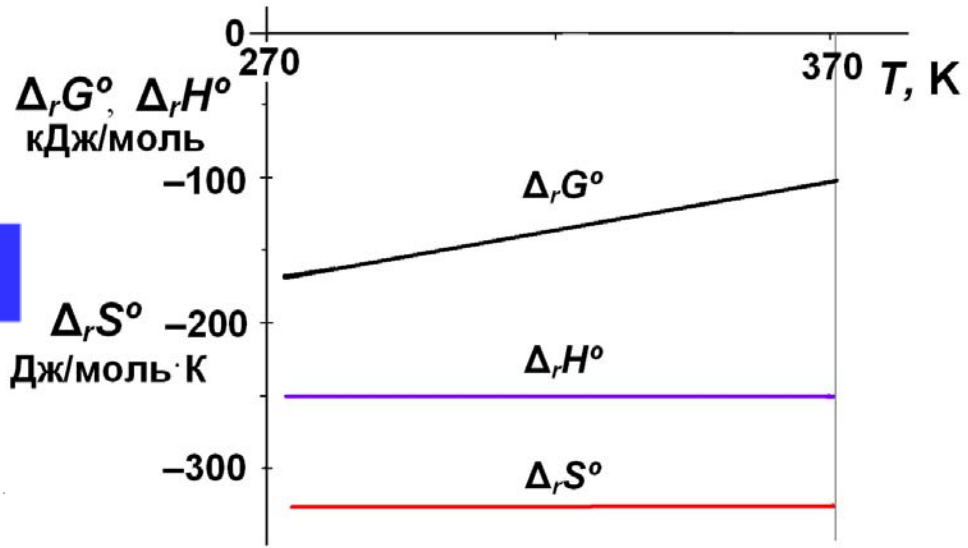




от 0 до 100°C

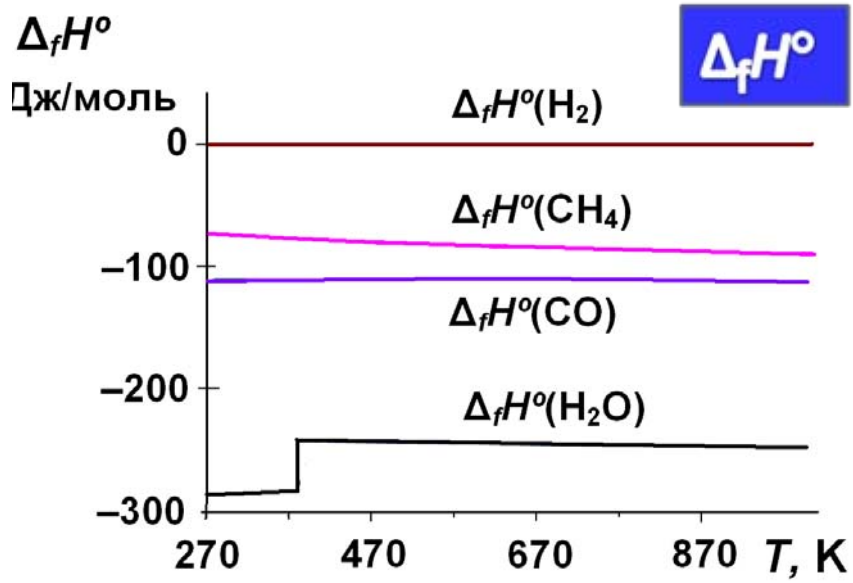
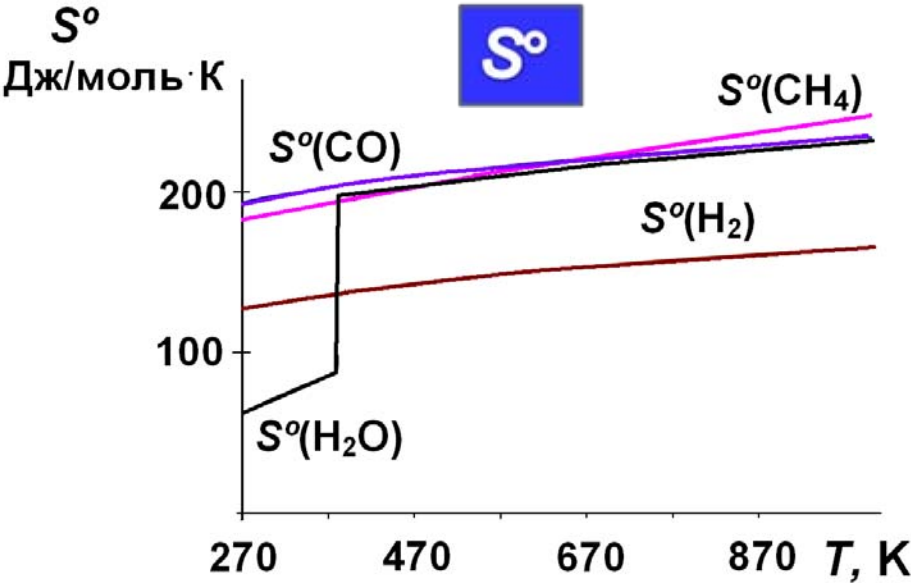


**$\Delta_r H^\circ, \Delta_r S^\circ, \Delta_r G^\circ$**

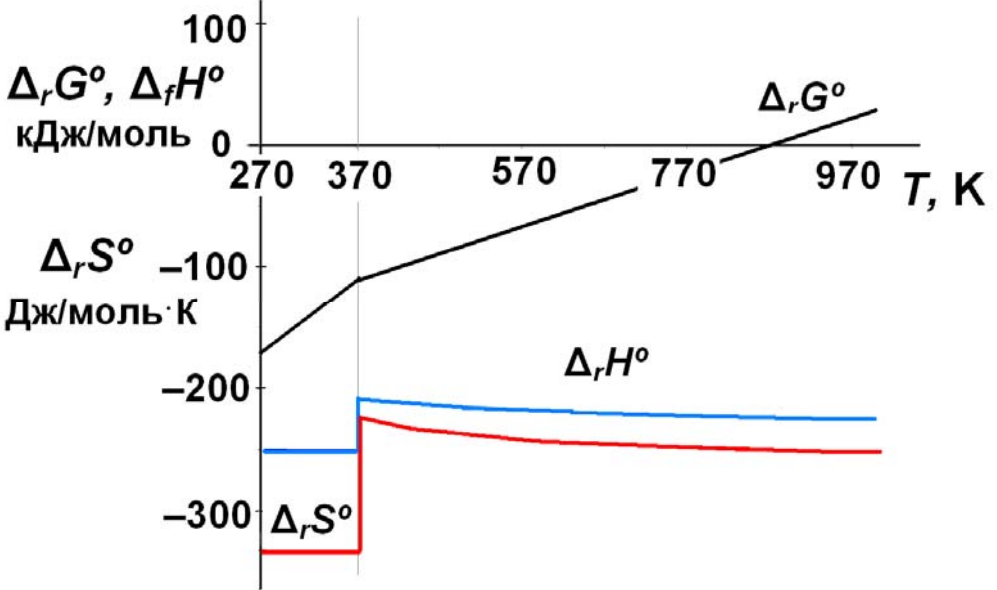




от 0 до 700°C



**$\Delta_r H^\circ, \Delta_r S^\circ, \Delta_r G^\circ$**



# ЭНЕРГИЯ ГИББСА РЕАКЦИИ

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

**Энтальпийный фактор**

*благоприятный*  $\Delta_r H < 0$

*неблагоприятный*  $\Delta_r H > 0$

**Энтропийный фактор**

*благоприятный*  $\Delta_r S > 0$

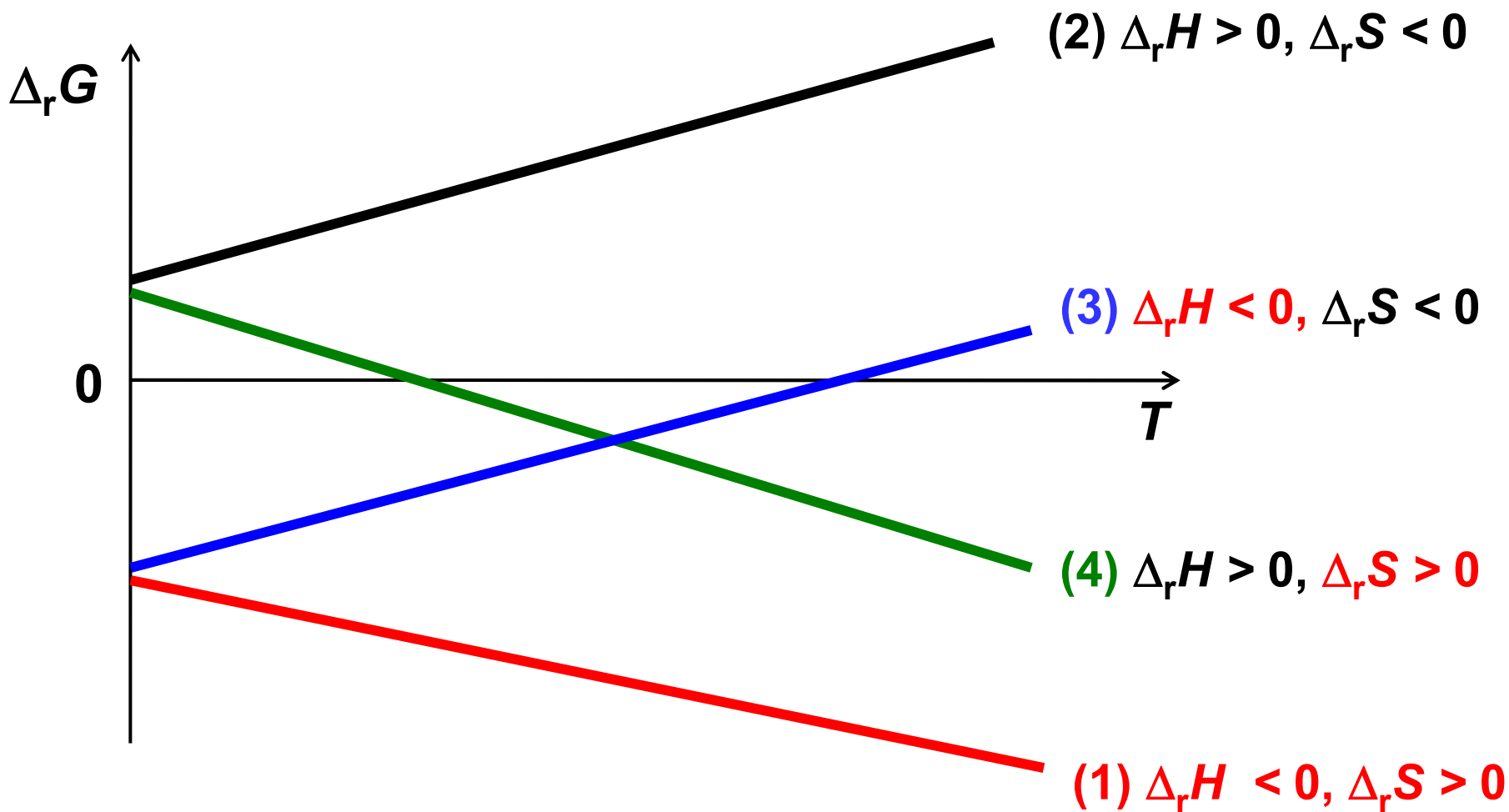
*неблагоприятный*  $\Delta_r S < 0$

1	2	3	4
$\Delta_r H < 0$	$\Delta_r H > 0$	$\Delta_r H < 0$	$\Delta_r H > 0$
$\Delta_r S > 0$	$\Delta_r S < 0$	$\Delta_r S < 0$	$\Delta_r S > 0$



## Зависимость $\Delta_r G$ от температуры

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





# ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

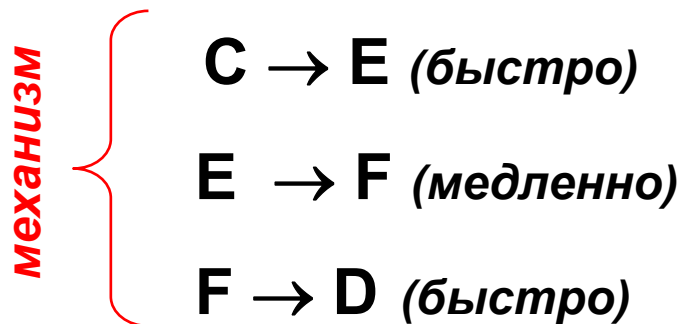
Химическая кинетика изучает закономерности протекания химических реакций во времени

ПРОСТЫЕ РЕАКЦИИ       $A \rightarrow B$  (одностадийные)

СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ       $C \rightarrow D$  (многостадийные)

*последовательные*

*параллельные*



*лимитирующая стадия*

*лимитирующая стадия*



# ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

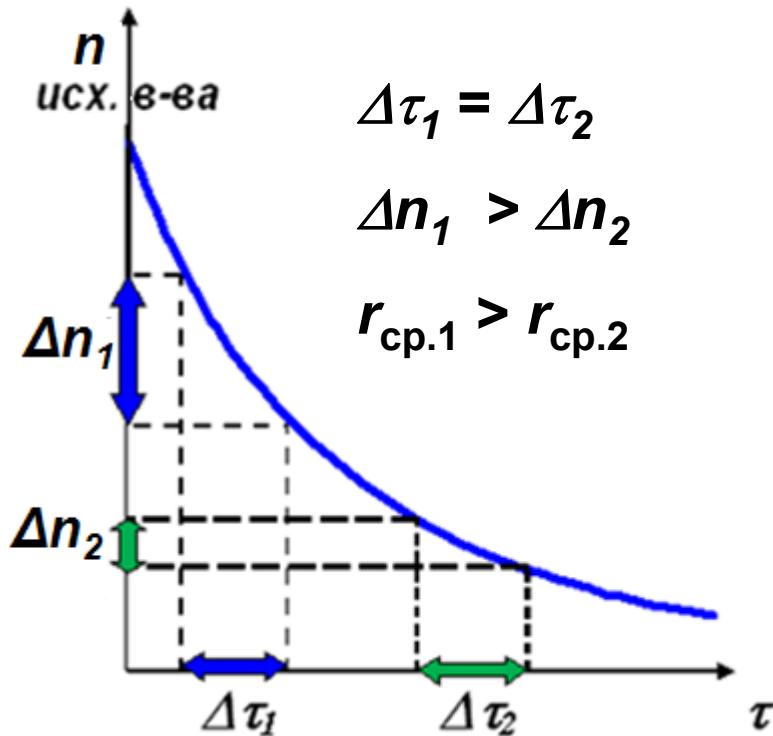
**Скорость гомогенной реакции** — изменение количества вещества  $n$  в единице объема  $V$  в единицу времени  $\tau$

$$r = \pm \frac{1}{V} \frac{\Delta n}{\Delta \tau} > 0$$

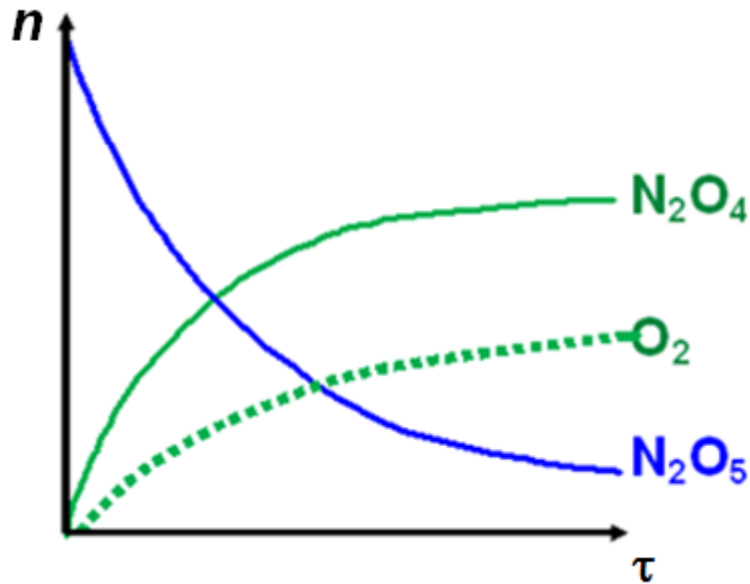
$$r_{\text{ист.}} = - \frac{1}{V} \frac{dn}{d\tau}$$

$$V - \text{const} \quad c = \frac{dn}{V}$$

$$r_{\text{ист.}} = - \frac{dc}{d\tau} \quad \text{моль/л} \cdot \text{с}$$



# ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА



$$r = \frac{\Delta n_{\text{O}_2}}{V \cdot \Delta \tau} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta n_{\text{N}_2\text{O}_5}}{V \cdot \Delta \tau} = \frac{1}{2} \frac{\Delta n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{V \cdot \Delta \tau}$$

$$r = \pm \frac{\Delta n_i}{m_i \cdot V \cdot \Delta \tau}$$

**Скорость реакции** – изменение количества вещества, в единице объема, в единицу времени, рассчитанное на единицу его стехиометрического коэффициента  $m_i$

# ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

## ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

$$r = k \cdot \prod_i C_i^{\alpha_i}$$

*основной закон химической кинетики,  
кинетическое уравнение*

*К. М. Гульдберг, П. Вааге 1879 г.*

*$C_i$  — концентрация  $i$ -го компонента*

*$\alpha_i$  — порядок реакции по  $i$ -му компоненту*

*$n = \sum \alpha_i$  — общий порядок реакции*

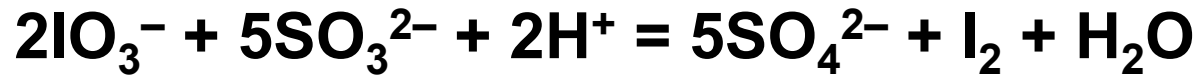
*$k$  — константа скорости*

**ПОРЯДОК РЕАКЦИИ** — устанавливается экспериментально (со стехиометрическими коэффициентами совпадает только для **простых** реакций)

**КОНСТАНТА СКОРОСТИ** — коэффициент в кинетическом уравнении, численно равный скорости реакции при концентрациях всех реагентов равных 1 моль/л

Кинетическое уравнение	$r = k \cdot C$	$r = k \cdot C_i^2$	$r = k \cdot C_i^n$
Порядок реакции	1	2	$n$
Размерность константы скорости	$c^{-1}$	$л / \text{моль} \cdot c$	$л^{n-1} / \text{моль}^{n-1} \cdot c$

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ



$$r = k \cdot C_{\text{IO}_3^-}^\alpha \cdot C_{\text{SO}_3^{2-}}^\beta \cdot C_{\text{H}^+}^\gamma$$

Определение порядка реакции по иону  $\text{IO}_3^-$  ( $\alpha$ )

1)  $C_{\text{IO}_3^-}^\alpha$  – изменяется;      2)  $k \cdot C_{\text{SO}_3^{2-}}^\beta \cdot C_{\text{H}^+}^\gamma = \text{const} = k'$

$$r = k' \cdot C_{\text{IO}_3^-}^\alpha \quad \alpha =$$

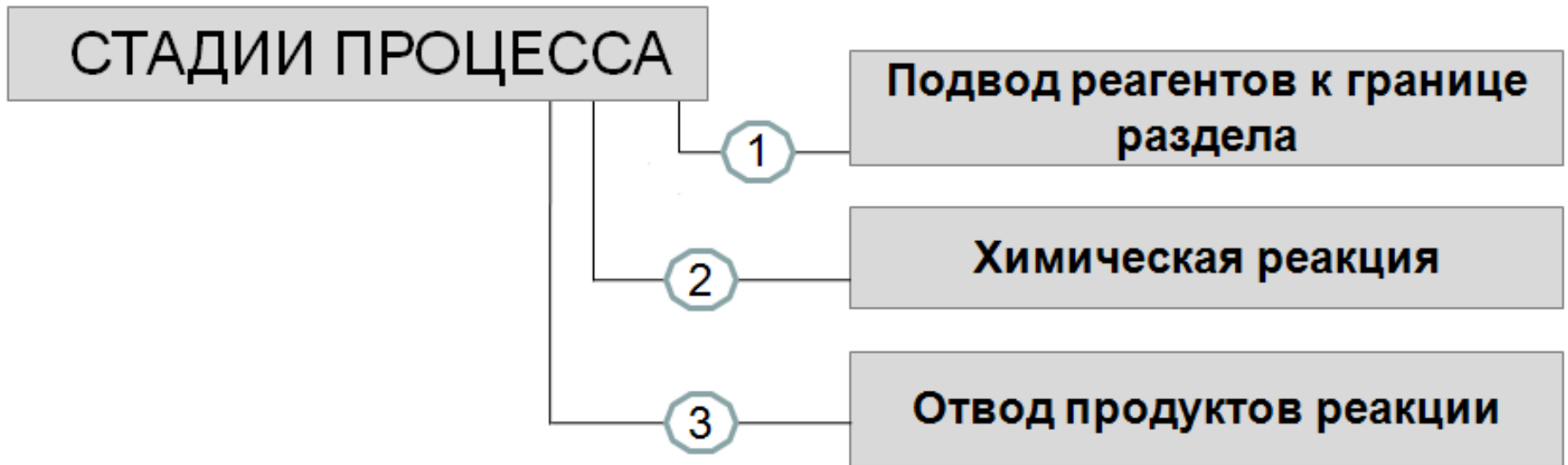
$C_{\text{IO}_3^-}^\alpha$	$c$	$c/2$	$c/4$
$\tau, \text{с}$			



# ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

**Скорость гетерогенной реакции** — изменение количества вещества  $n$  в единицу времени  $\tau$  на единицу поверхности  $S$

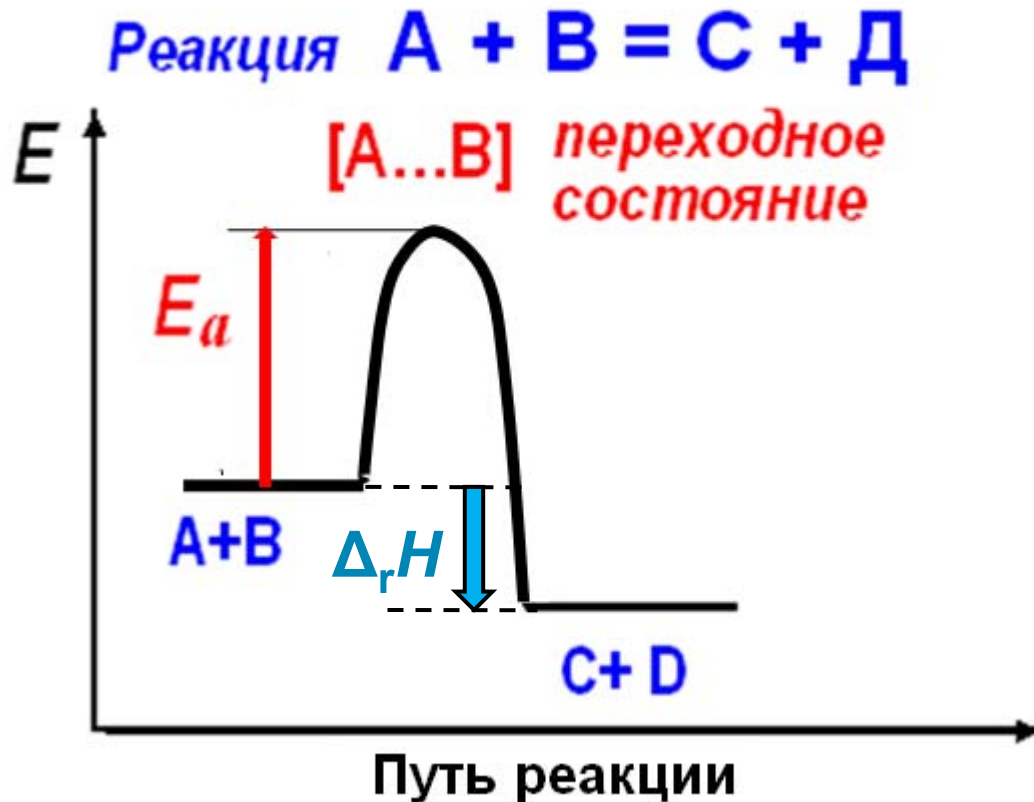
$$r = \pm \frac{1}{S} \frac{dn}{d\tau}$$



**Медленная стадия (2)  $\Rightarrow$  кинетическое уравнение**  
**Медленная стадия (1) или (3)  $\Rightarrow$  нет кинетического уравнения**

# ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

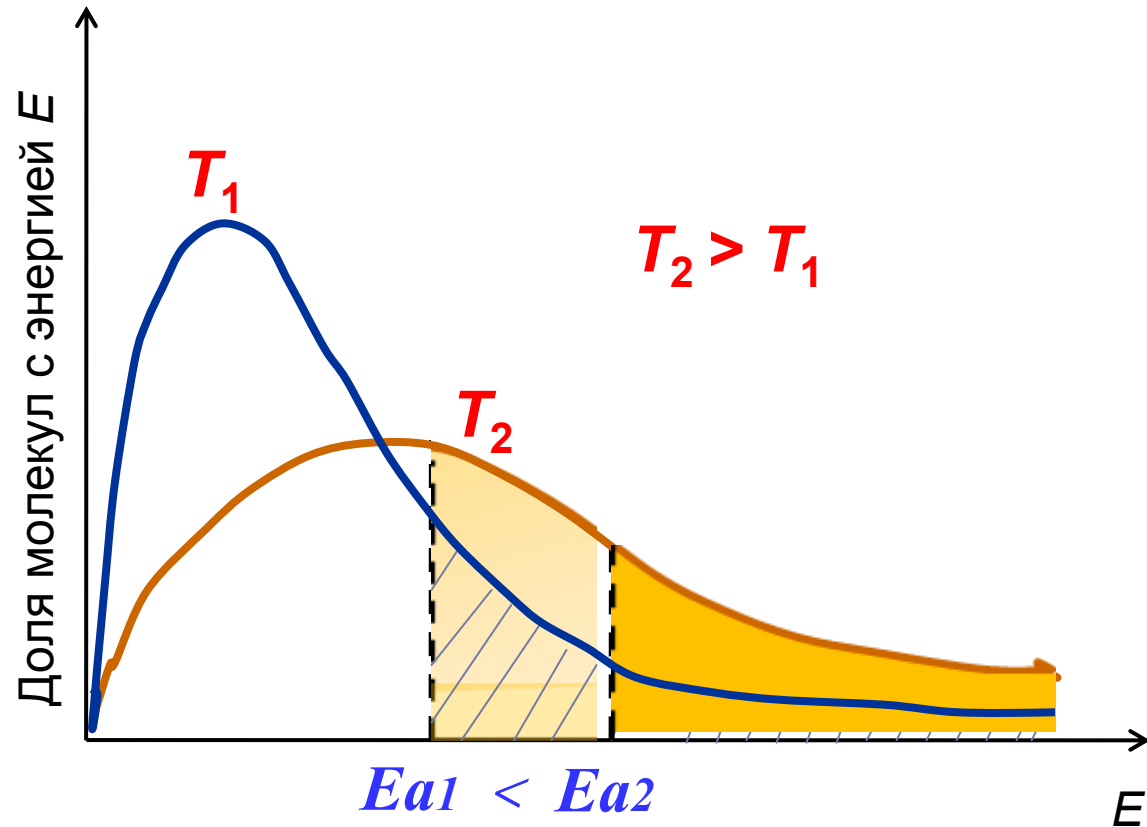
## ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ



Энергия активации  $E_a$  — минимальная избыточная энергия, необходимая молекулам для вступления в реакцию.

# ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

## ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ



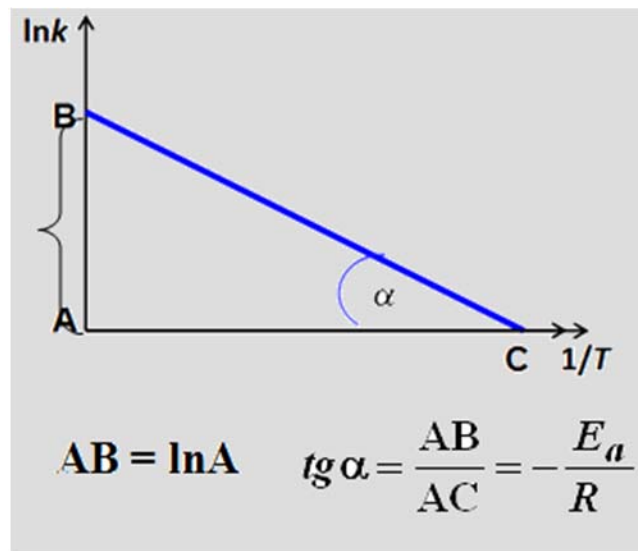


# ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

## УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА

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

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



$\frac{E_a}{RT}$  энергия активации (не зависит от  $t^\circ$ )  
 $e^{-\frac{E_a}{RT}}$  предэкспоненциальный множитель

— доля активных молекул ( $E > E_a$ )

# ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

## ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА СКОРОСТЬ

*Катализаторы* – вещества, ускоряющие химическую реакцию. Вступают в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции, а затем восстанавливают свой химический состав.

