

Неорганическая химия, ч. I (общая химия)

Основные разделы:

*- учение о химических процессах
(термодинамика и кинетика);*

- растворы;

*элементы физико-химического
анализа*

Учение о химических процессах. Две части:

1. Химическая термодинамика;

2. Химическая кинетика.

Химическая термодинамика – раздел химии о зависимости *направления* и *пределов превращений* веществ от условий, в которых эти вещества находятся. Рассматривается лишь начальное и конечное состояние веществ. Не учитывается путь, по которому протекает процесс и развитие во времени. **Базовые вопросы т/д-ки:** какая теплота выделяется/поглощается; какая работа может быть совершена; каково положение равновесия; каково направление процесса (возможен или невозможен процесс в данном направлении).

Учение о химических процессах. Две части:

1. Химическая термодинамика;

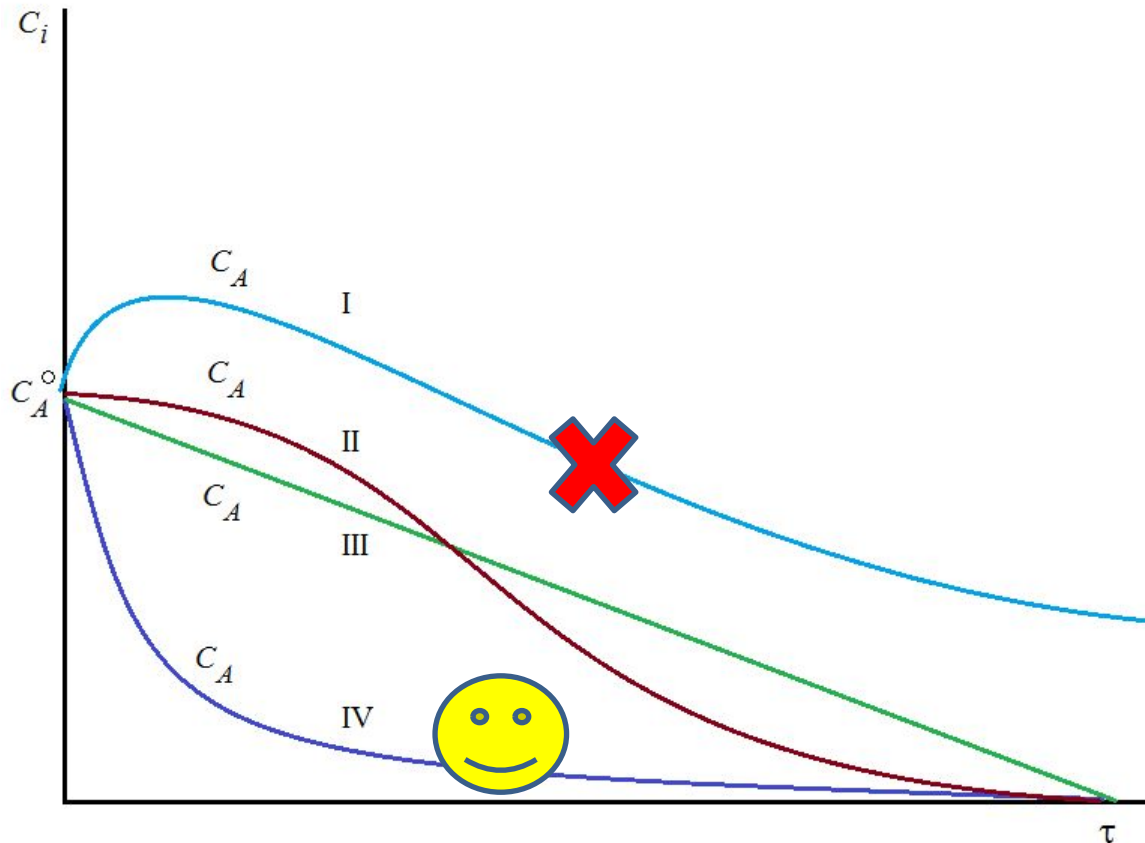
2. Химическая кинетика.

Химическая кинетика – раздел химии, в котором изучаются закономерности протекания химических реакций во времени, зависимости этих закономерностей от внешних условий, а также механизмы химических превращений.

Три основные части **химической кинетики**.

1. Феноменологическая кинетика – описание зависимости скорости реакции веществ от концентраций, температуры и других внешних условий. **Прямая задача кинетики**: известны схема (механизм) реакции и величины констант скорости. Требуется найти скорости реакций и концентрации веществ при известных условиях в известное время от начала реакции. **Обратная задача кинетики**: Есть экспериментальные данные. Надо найти механизм и кинетические характеристики (k , E_a , ...).
2. Теоретическая кинетика: вычисление кинетических характеристик (k , E_a , ...) **на основании теории строения вещества и статистической физики**.
3. Макрокинетика – решение кинетических задач в условиях массо- и теплопереноса.

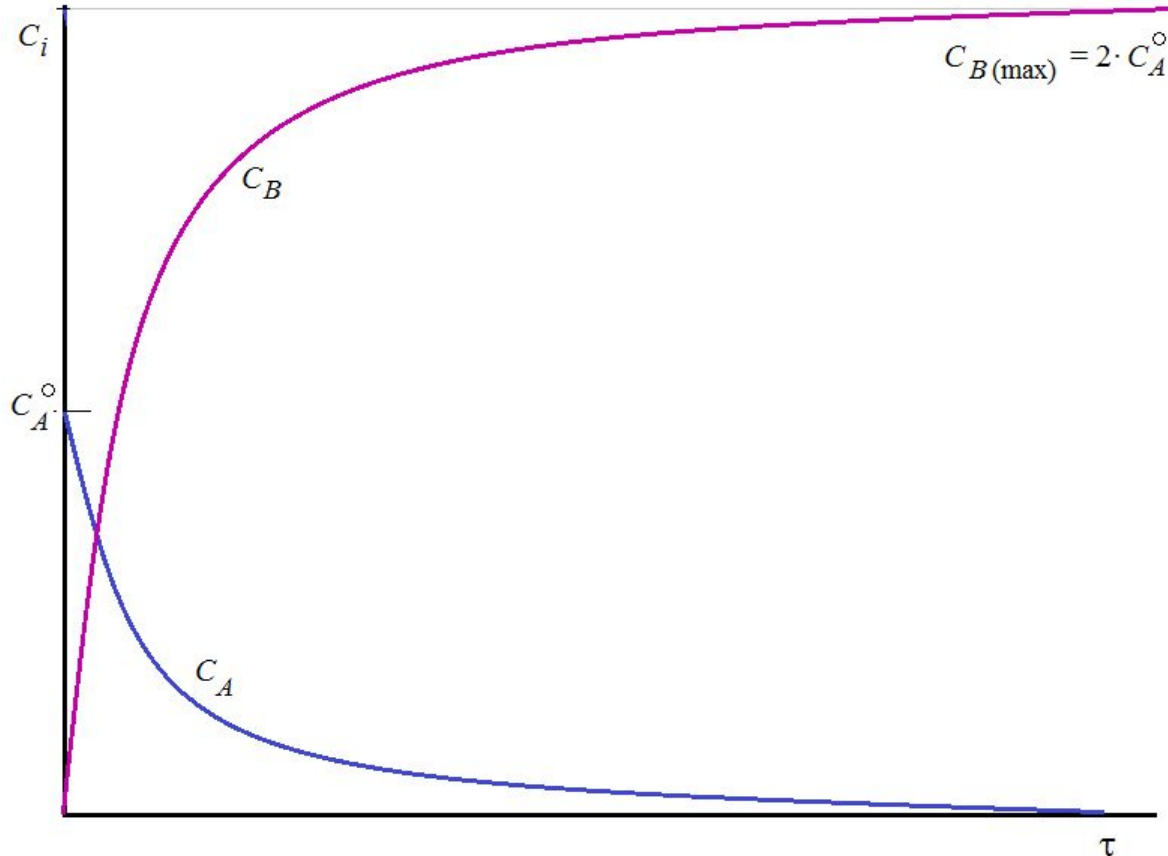
Как изменяется концентрация реагирующих веществ и продуктов реакции во времени при прохождении гомогенной реакции? Возьмем закрытую систему и изохорные условия. Пусть протекает почти необратимая реакция $A \rightarrow 2B$. Даны возможные варианты изменения концентрации A . **Выбрать наиболее вероятную и физически невозможную зависимости из приведенных.**



← Правильный ответ

(С «невозможной» зависимостью все очевидно; с наиболее вероятной обоснование дается ниже.)

Как изменяется концентрация реагирующих веществ и продуктов реакции во времени при прохождении гомогенной реакции? Для простоты возьмем закрытую систему и изохорные условия. Пусть протекает практически необратимая реакция $A \rightarrow 2B$. Представлена временная концентрации A . Изобразить на этом же графике ход изменения концентрации в-ва B .



← Правильный ответ

А что же такое скорость реакции?

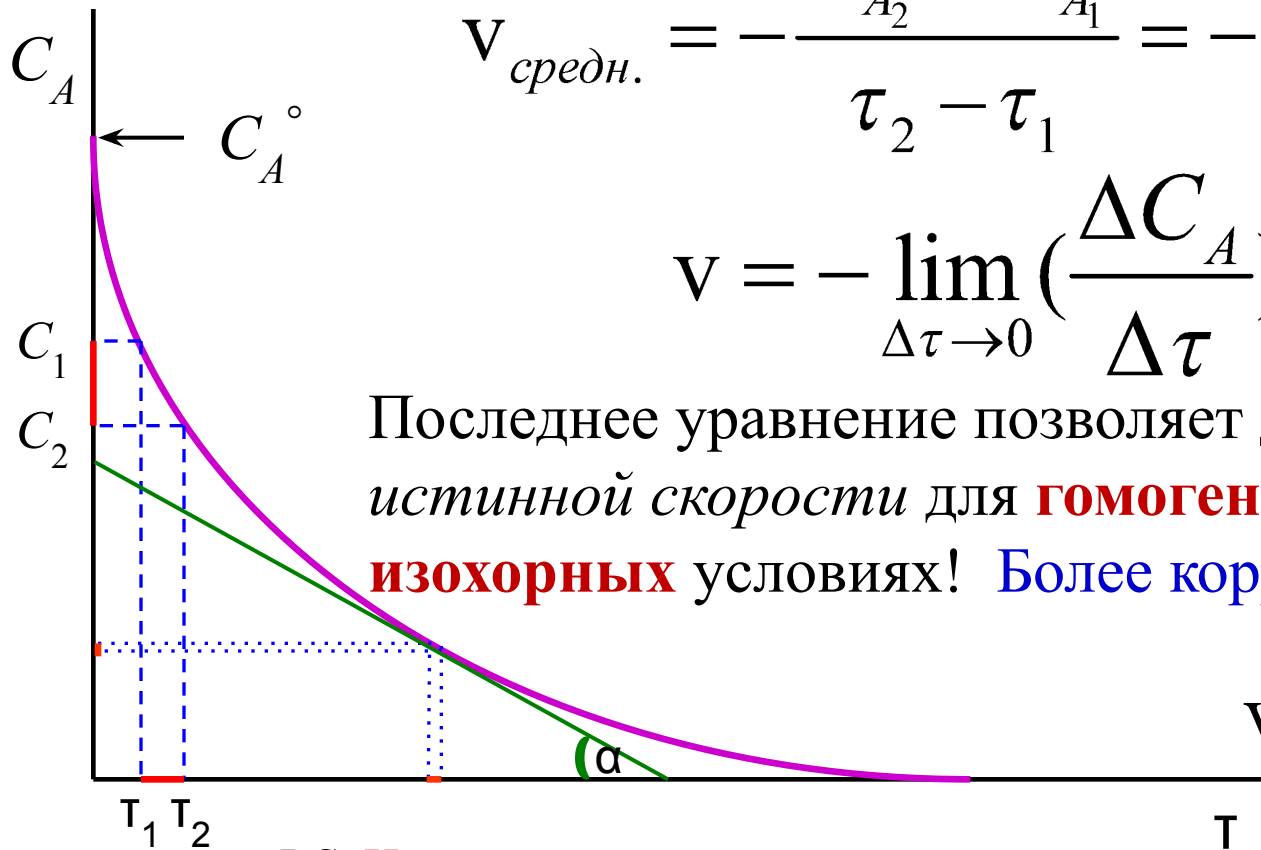
Имеется гомогенная реакция $A \rightarrow \nu B$ (типа $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$).
Проследим, как изменяется концентрация A во времени.

$$V_{\text{средн.}} = -\frac{C_{A_2} - C_{A_1}}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta C_A}{\Delta \tau}; \quad C_A = \frac{n_A}{V}$$

$$v = -\lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta C_A}{\Delta \tau} \right) = -\frac{dC_A}{d\tau}$$

Последнее уравнение позволяет дать определение *истинной скорости* для **гомогенной** реакции в **изохорных** условиях! Более корректное определение:

$$v = \frac{d\xi}{d\tau}; \quad d\xi = \frac{dC_i}{\nu_i}$$



P.S. **Изохорные условия** – такие, когда не меняется объем системы

От чего зависит скорость реакции?

- помимо прочего – от концентраций

ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ (вещество здесь = понятию «молекулярная или ионная форма»).

Простые и сложные реакции

Простые реакции протекают в один элементарный акт.

Молекулярность – это число молекул (исходных веществ), принимающих участие в акте химического превращения.

Мономолекулярная реакция: $A \rightarrow B$ (или $A \rightarrow 2B$)

$$v = k \cdot C_A; \text{ или } \frac{d\xi}{d\tau} = k \cdot C_A \quad \text{или} \quad \frac{dC_A}{d\tau} = -k \cdot C_A$$

Тогда $\frac{dC_A}{C_A} = -k d\tau$ интегрируем: $\int \frac{dC_A}{C_A} = -k \int d\tau \Rightarrow \ln(C_A) = -k \cdot \tau + Z$

При $\tau^0 = 0$ $Z = C_A^0$; тогда $\ln(C_A / C_A^0) = -k \cdot \tau$ (#)

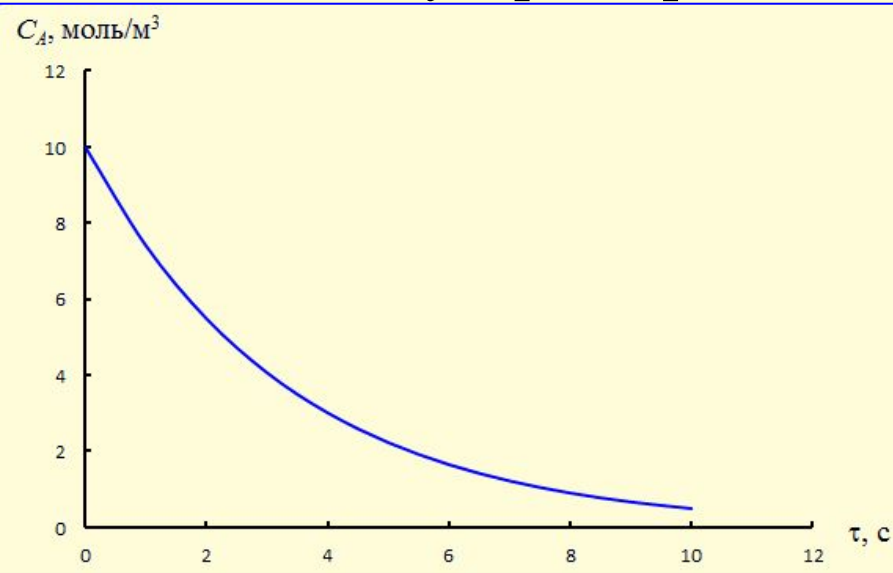
Окончательно получаем:

$$C_A = C_A^0 \cdot e^{-k \cdot \tau}$$

Обозначим время, за которое концентрация вещества А уменьшится в 2 раза как $\tau_{1/2}$. Величина $\tau_{1/2}$ – это период полураспада. Этой величиной можно пользоваться вместо константы скорости.

Действительно, из ур-ия (#) получаем связь между k и $\tau_{1/2}$: $\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$

Ниже приведена *рассчитанная* по ур-ию (#) зависимость $C_A = f(\tau)$ для мономолекулярной реакции для $C_A^0 = 10$ моль/м³ и $k = 0.3$ с⁻¹



Бимолекулярные реакции:

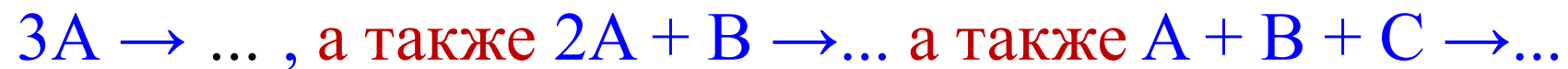


Соответствующие

кинетические уравнения:

$$v = k \cdot (C_A)^2 \text{ либо } v = k \cdot C_A \cdot C_B$$

Тримолекулярные реакции: _____



Соответствующие кинетические уравнения:

$$v = k \cdot (C_A)^3; \text{ или } v = k \cdot (C_A)^2 \cdot C_B; \text{ или } v = k \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C.$$

Формулируем гипотезу:

Если есть реакция $\nu_1 A + \nu_2 B + \dots \rightarrow \dots$, то для неё $v = k \cdot C_A^{\nu_1} \cdot C_B^{\nu_2} \cdot \dots$. Всегда ли верна ли эта гипотеза?

Ответ отрицательный!

Дело в том, что реакции более высокой молекулярности, чем 3 (молекулярность 4 или 5) встречаются крайне редко. Большая часть превращений представляет собой *сложные реакции!* *Сложные реакции* – такие, которые осуществляются за несколько элементарных актов.

Тем не менее, для гомогенных *сложных реакций* кинетическое уравнение вида

$$v = k \cdot C_A^{w_1} \cdot C_B^{w_2} \cdot \dots$$

применимо, но с той оговоркой, что показатели степени w_1 , w_2 не обязаны соответствовать стехиометрическим коэффициентам реакции.

$$v = k \cdot C_A^{w_1} \cdot C_B^{w_2} \cdot \dots \quad (\&)$$

– это основное уравнение химической кинетики или уравнение Гульберга-Вааге или кинетический закон действующих масс.

«При постоянной температуре в закрытых системах в изохорных условиях скорость гомогенной химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагентов в степенях некоторых коэффициентов. Для простых реакций эти степени совпадают со стехиометрическими коэффициентами».

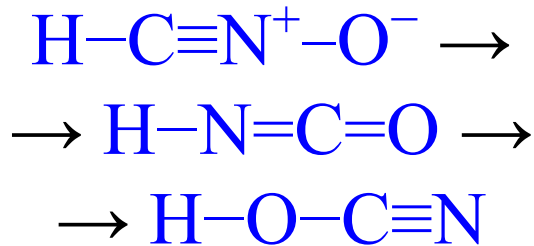
Сумма всех таких показателей степеней в уравнении (&) – это *общий порядок реакции*: $\Pi = w_1 + w_2 + \dots$

Порядок реакции по компоненту – это показатель степени при конц-ии каждого вещества в (&): $\Pi_A = w_1$; $\Pi_B = w_2$.

По механизму сложные реакции разделяются на 5 типов:

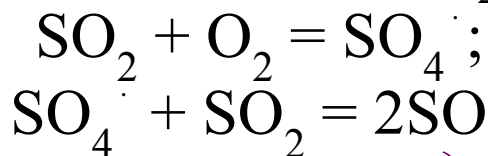
1). Последовательные реакции: $A \rightarrow B \rightarrow D$.

Последовательными называются реакции, в которых один из продуктов реакции является реагентом для следующей стадии, т.е. промежуточным в-вом.

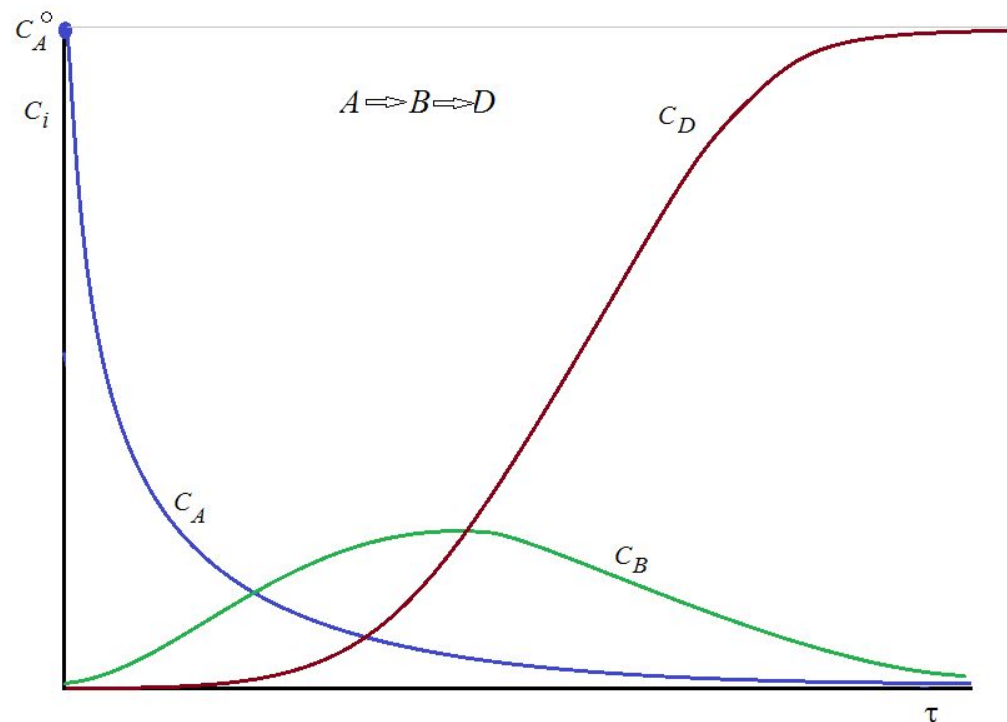


Безвзрывная изомеризация
гремучей кислоты в циановую.

Др. пример: окисление SO_2 в SO_3 :



Лимитирующая стадия – самая медленная простая реакция в схеме сложной реакции; она определяет общую скорость $V_{\text{общ.}} = V_{\text{lim.}}$



Типичная временная зависимость концентраций реагентов и продуктов в ходе гомогенной последовательной реакции $A \rightarrow B \rightarrow D$