

# *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;**

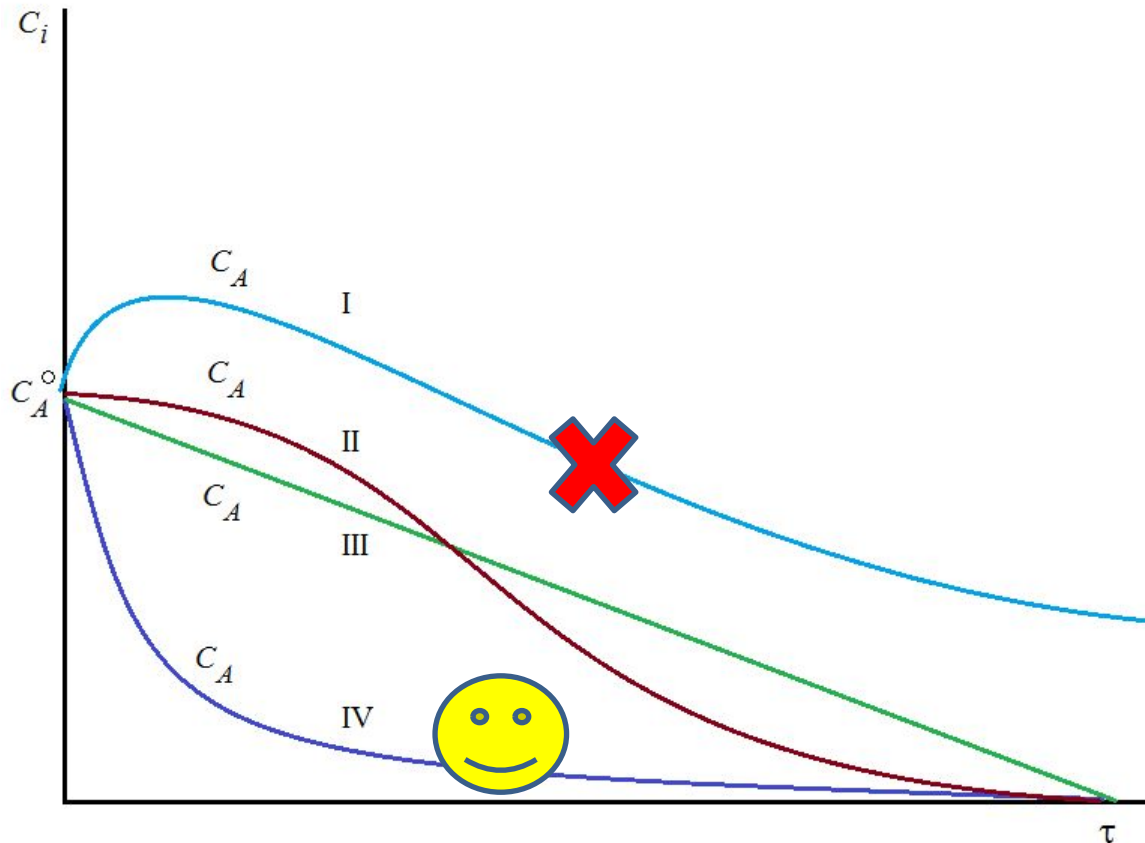
**2. Химическая кинетика.**

**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.

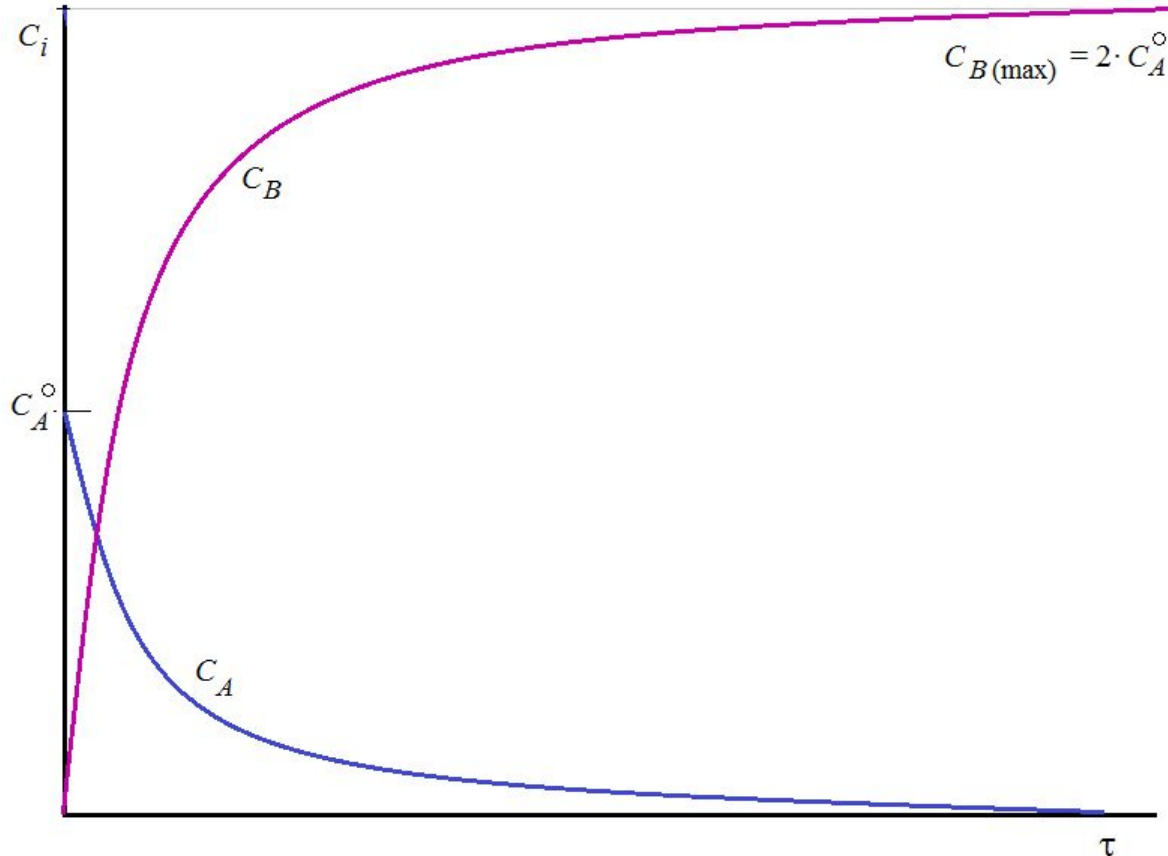
Как изменяется концентрация реагирующих веществ и продуктов реакции во времени при прохождении гомогенной реакции? Возьмем закрытую систему и изохорные условия. Пусть протекает почти необратимая реакция  $A \rightarrow 2B$ . Даны возможные варианты изменения концентрации  $A$ . **Выбрать наиболее вероятную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

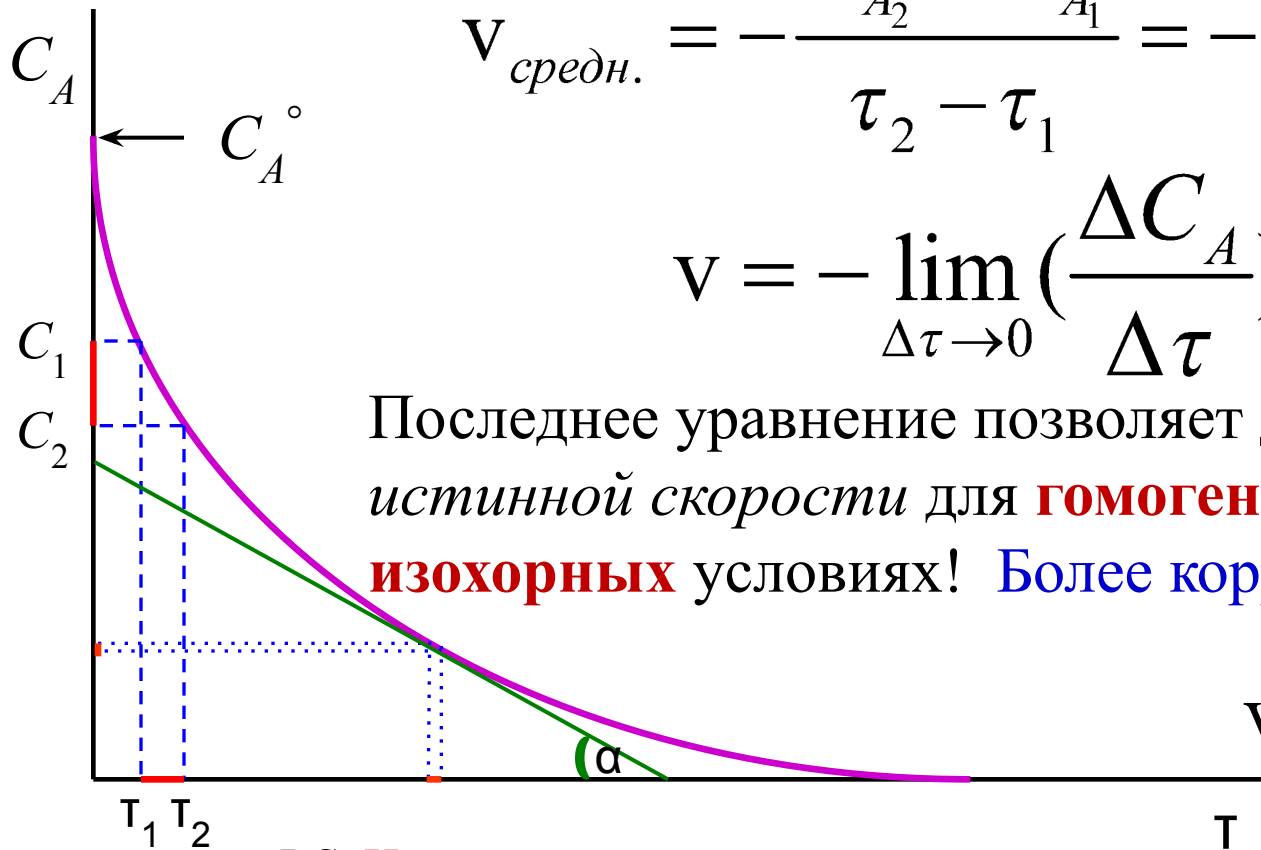
Имеется гомогенная реакция  $A \rightarrow \nu B$  (типа  $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ ).  
Проследим, как изменяется концентрация  $A$  во времени.

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

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

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:**

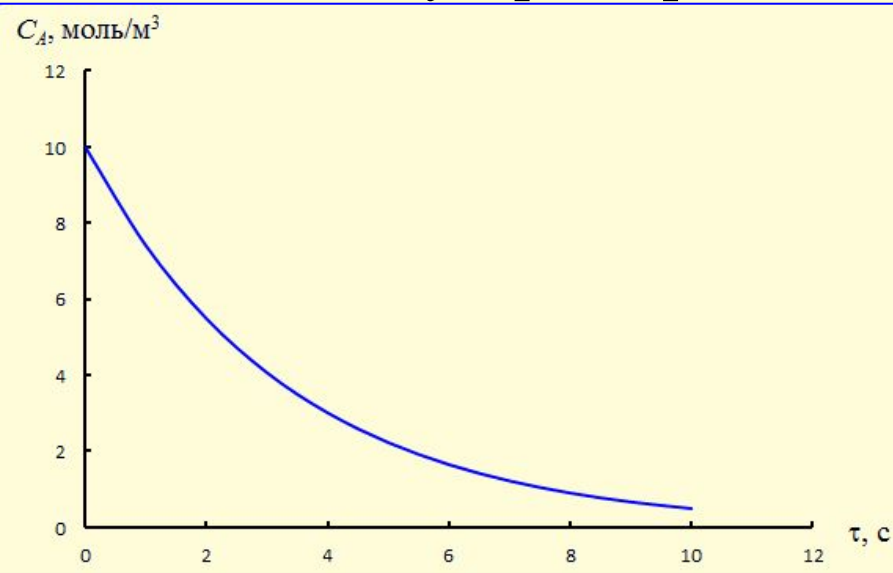
$$C_A = C_A^0 \cdot e^{-k \cdot \tau}$$



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/м<sup>3</sup> и  $k = 0.3$  с<sup>-1</sup>



Бимолекулярные реакции:

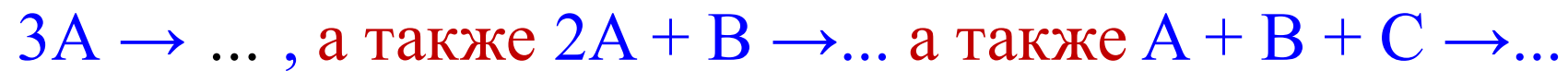


Соответствующие

кинетические уравнения:

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

Тримолекулярные реакции: \_\_\_\_\_



Соответствующие кинетические уравнения:

$v = k \cdot (C_A)^3$ ; или  $v = k \cdot (C_A)^2 \cdot C_B$ ; 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».

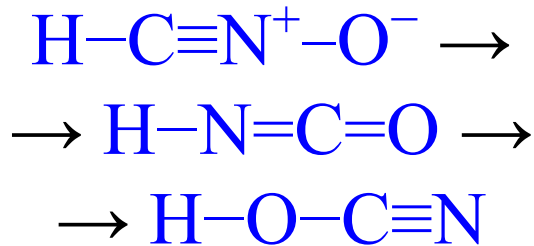
Сумма всех таких показателей степеней в уравнении (&) – это *общий порядок реакции*:  $\Pi = w_1 + w_2 + \dots$

*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:

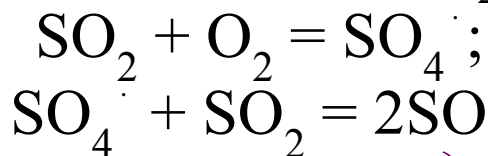
## 1). Последовательные реакции: $A \rightarrow B \rightarrow D$ .

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

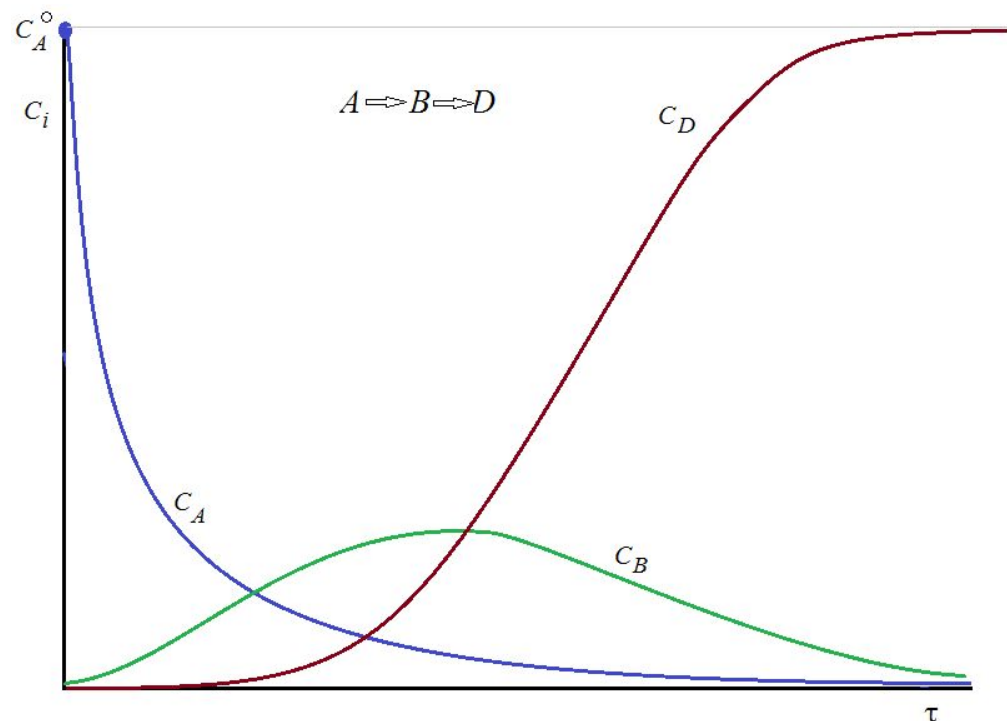


Безвзрывная изомеризация  
гремучей кислоты в циановую.

Др. пример: окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ :



*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  $A \rightarrow B \rightarrow D$