

Химический процесс.

Почему и как идут химические реакции?

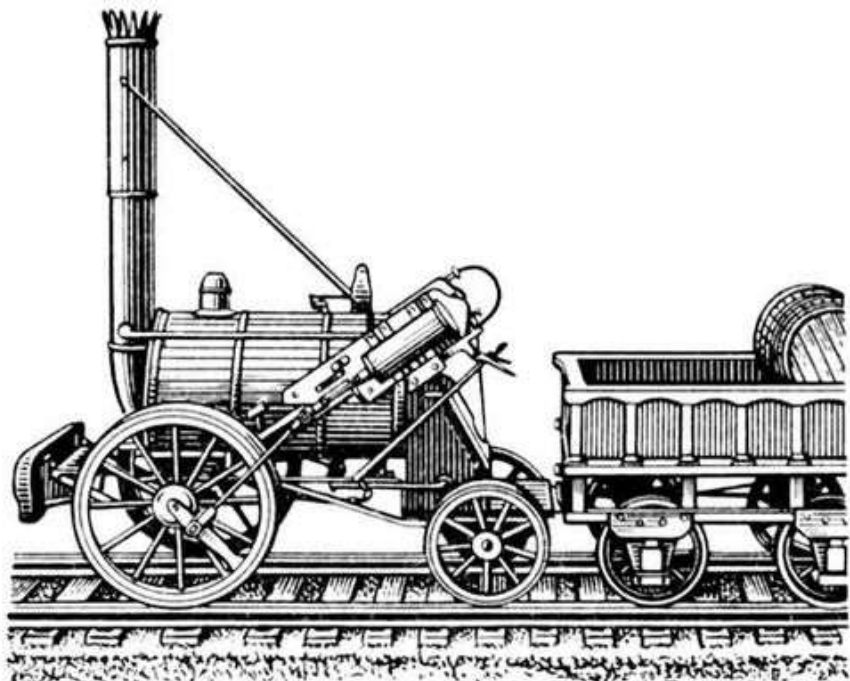
Термодинамика и кинетика

Химия для психологов.

Лекция 3.

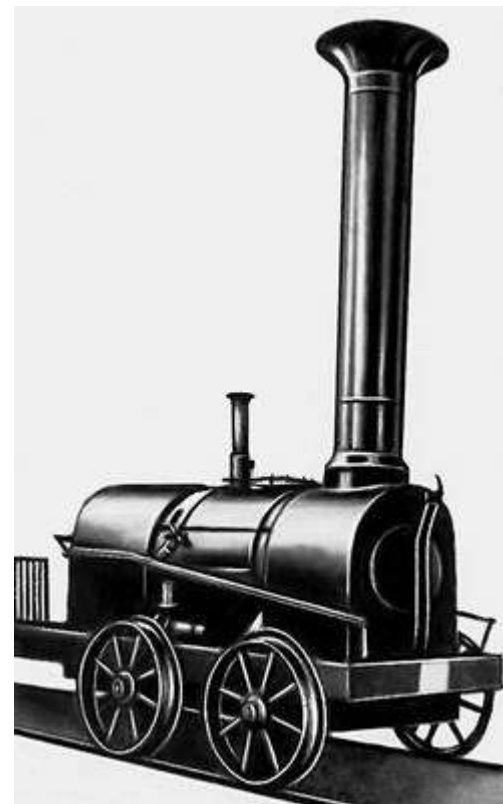
В.В.Загорский

Применение химических реакций. Тепловые машины

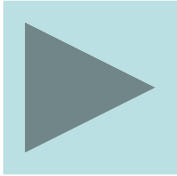


Паровоз «Ракета» (1814)
Джорджа Стефенсона,
[Стивенсон (Stephenson)]

Паровоз (1834)
Мирона (сын) и
Ефима Черепановых



Применение химических реакций. Тепловые машины



Русские позиции на Бородинском поле (Самокиш Н.)

http://www.sgu.ru/rus_hist/img/x1-z113.jpg

Уильям **Томсон** (лорд Кельвин с 1892) (1824-1907)



thermodynamics «термодинамика»

Рудольф Юлиус Эмануэль **Клаузиус** (1822-1888)



Mechanische Warmetheorie «механическая теория тепла»

Термодинамические системы

Конкретный *объект термодинамического исследования* называют термодинамической системой или просто **системой**, выделенной из окружающего мира реально существующими или воображаемыми поверхностями

Термодинамические системы

Открытые



Закрытые



Изолированные



Первый закон термодинамики



Первый закон термодинамики – одна из форм закона сохранения энергии.

Его формулировки:

- 1. Энергия не создается и не уничтожается.***
- 2. Вечный двигатель (perpetuum mobile) первого рода невозможен.***
- 3. В любой изолированной системе общее количество энергии постоянно.***

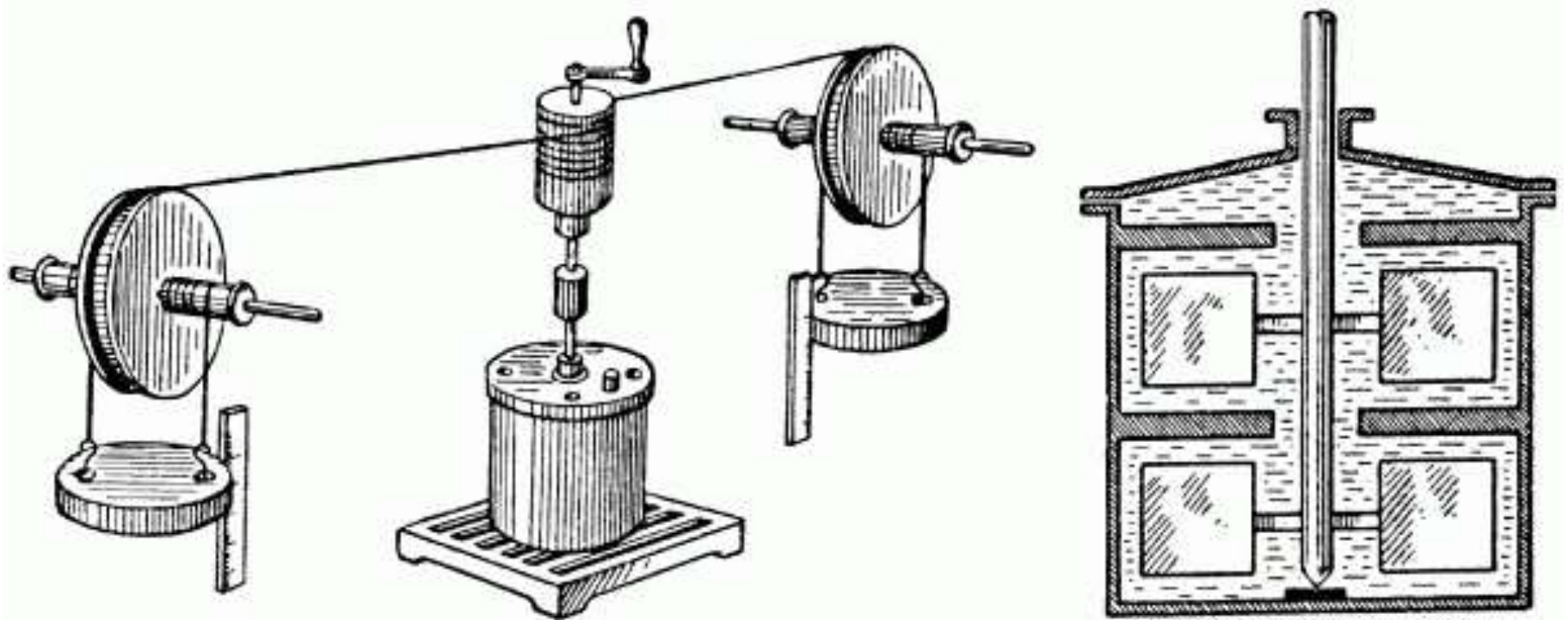
Юлиус Роберт **Майер** (1814-1878)



Джоуль (Joule) Джеймс Прескотт (1818-1889)



Мешалка Джоуля



Пища и пробег

(Леенсон И.А. Химические реакции: Тепловой эффект, равновесие, скорость. – М., 2002)

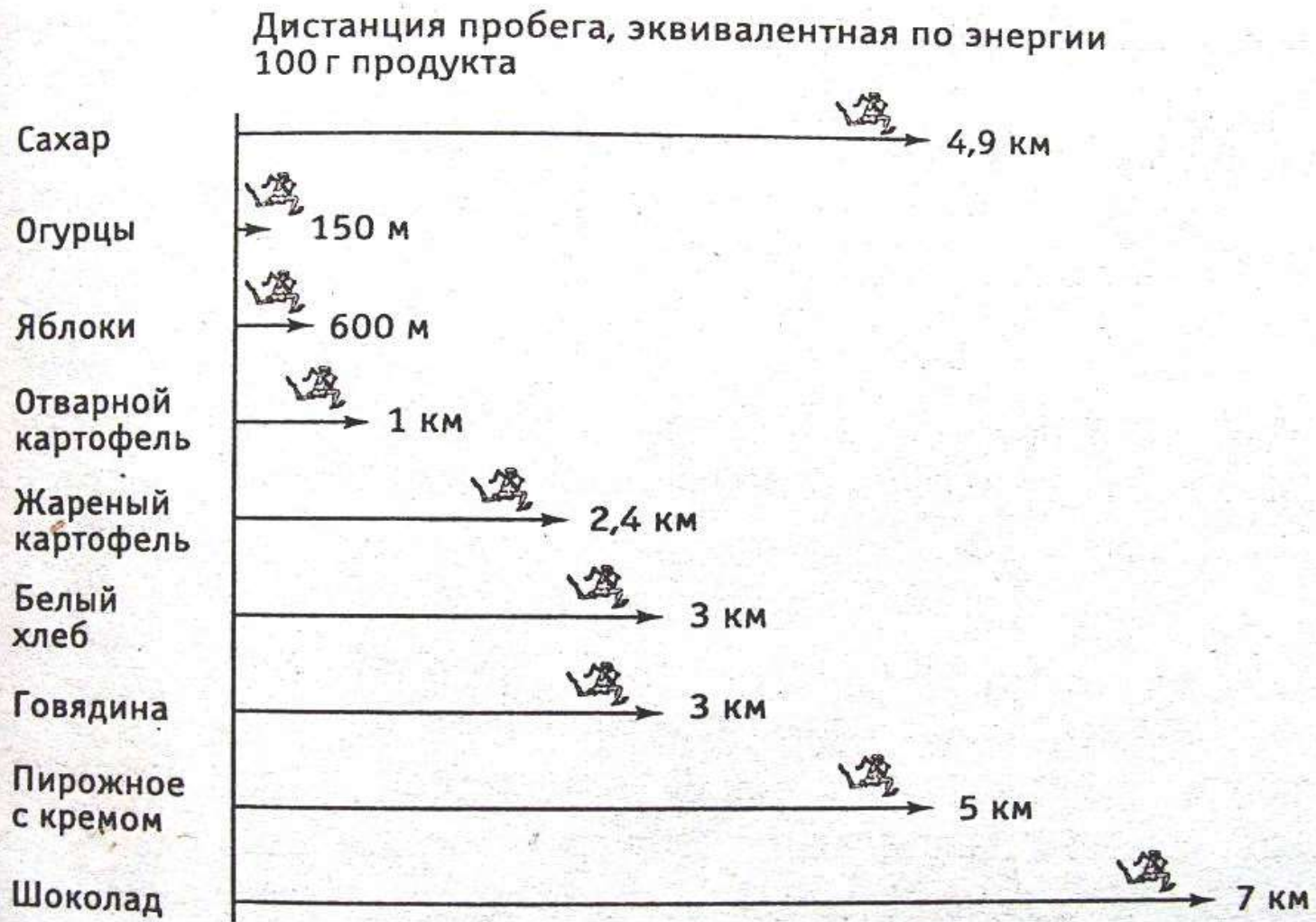


Рис. 8 Калорийность пищевых продуктов, представленная в виде их энергетического эквивалента

Герман Иванович **Гесс** (1802-1850)
(Жермен Анри или Герман Генрих)



Закон «постоянства сумм тепла»

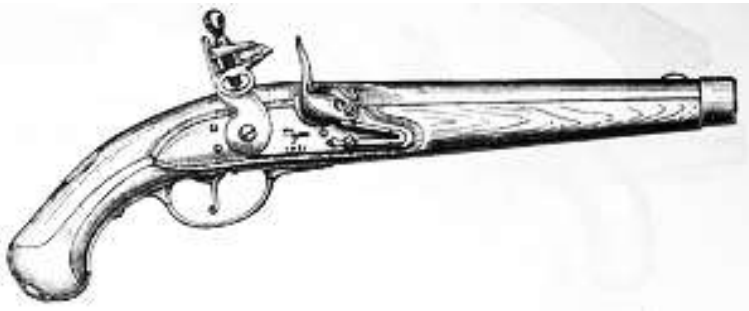
Г.И.Гесс огласил в докладе

на Конференции Академии наук 27 марта 1840 г. :

«Когда образуется какое-либо химическое соединение, то при этом всегда выделяется одно и то же количество тепла независимо от того, происходит ли образование этого соединения непосредственно или же косвенным путем и в несколько приемов».

Современная формулировка:

«Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса».



Энтальпи'я

Работа, совершаемая химической реакцией **при постоянном давлении**, состоит из изменения внутренней энергии и работы расширения:

$$\Delta Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

Функция состояния в изобарном процессе называется **энтальпи'я** (от греч. “энтальпо” – нагреваю) :

$$\Delta Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Другое определение: *разность энтальпий в двух состояниях системы равна тепловому эффекту изобарного процесса.*

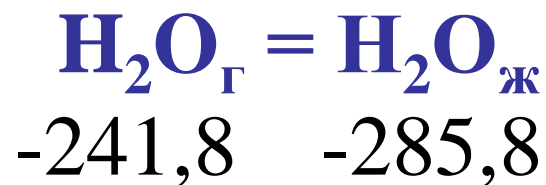
О работе расширения...

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

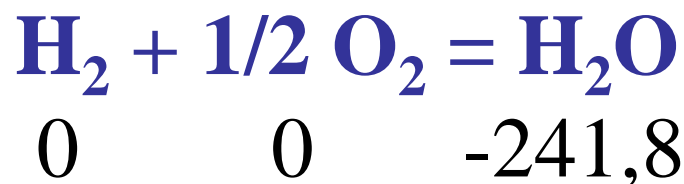


**Термодинамические функции
веществ
при 1 атм и 298 К**

Вещество	ΔH_{298}° , кДж/моль
N ₂	0
O ₂	0
C _{гр}	0
H ₂	0
Fe	0
H ₂ O _г	-241,8
H ₂ O _ж	-285,8
H ₂ O _к	-291,8
CO ₂	-393,5
CH ₄	-74,9
Fe ₃ O ₄	-1117,1
NO _{2(г)}	+34,2

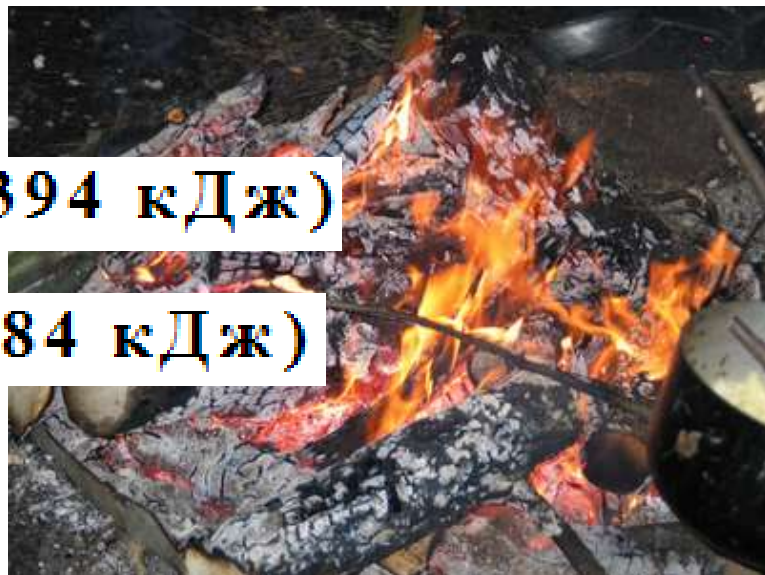


$$\Delta H = -285,8 - (-241,8) = -44 \text{ кДж}$$

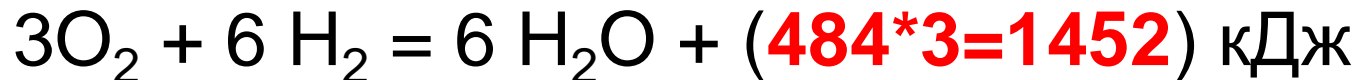


$$\Delta H^{\circ}_{(\text{реак})} = \sum \Delta H^{\circ}_{(\text{прод.})} - \sum \Delta H^{\circ}_{(\text{исх.})}$$

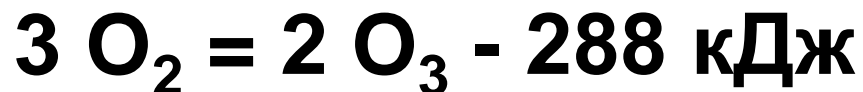
Расчет энтальпии образования угарного газа CO



Энтальпия получения **озона** из **кислорода**



+



$$\Delta H = +144 \text{ кДж/моль}$$

Термодинамика = механическая теория тепла

В механике выражение обобщенной работы **A** через обобщенную силу **F** и обобщенную координату **x**

$$dA = Fdx$$

Для тепловых обратимых процессов получим:

$$dQ = TdS$$

где **dS** – аналог «пути» для реакции

Так появилась **энтропи́я** - от греч. *τροπή*, «изменение» (изменение, превращение, преобразование) (*Рудольф Клаузиус, 1865*)

Энтропи'я $dQ = TdS$

Для **изолированной системы**, где $dQ = 0$:

В самопроизвольном процессе $\Delta S > 0$

В равновесном процессе $\Delta S = 0$

В НЕсамопроизвольном процессе $\Delta S < 0$

В общем случае **в изолированной системе**

$$\Delta S \geq 0$$

Гиббс (Gibbs) Джозайя Уиллард (1839-1903)



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

Энергия Гиббса –
разница между
энтальпией (работой
при постоянном давлении)
и «тепловым путем»
реакции (1874)

ΔG – изобарно-изотермический
потенциал

Изменение энергии Гиббса как критерий возможности самопроизвольной химической реакции

Для данной температуры $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

- При $\Delta G < 0$ **реакция возможна;**
при $\Delta G > 0$ **реакция невозможна;**
при $\Delta G = 0$ система находится в равновесии

<u>Знак ΔH</u>	<u>Знак ΔS</u>	<u>Возмож-ть самопроизв. реакции</u>
+	-	Нет
-	+	Да
-	-	Зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$
+	+	Зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$

В общем случае
в изолированной системе $\Delta S \geq 0$



Людвиг Больцман (1844-1906)



В 1872 г. Л.Больцман предложил статистическую формулировку второго закона термодинамики:

Изолированная система развивается преимущественно в направлении большей термодинамической вероятности

Статистическая формулировка энтропии

$$S = k_b \ln W$$

“уравнение Больцмана”, выведено М.Планком в 1900 г.

W – число различных состояний системы, доступное ей при данных условиях, или термодинамическая вероятность макросостояния системы.

k_b = R/N_A = $1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град – постоянная Больцмана;

R – универсальная газовая постоянная;

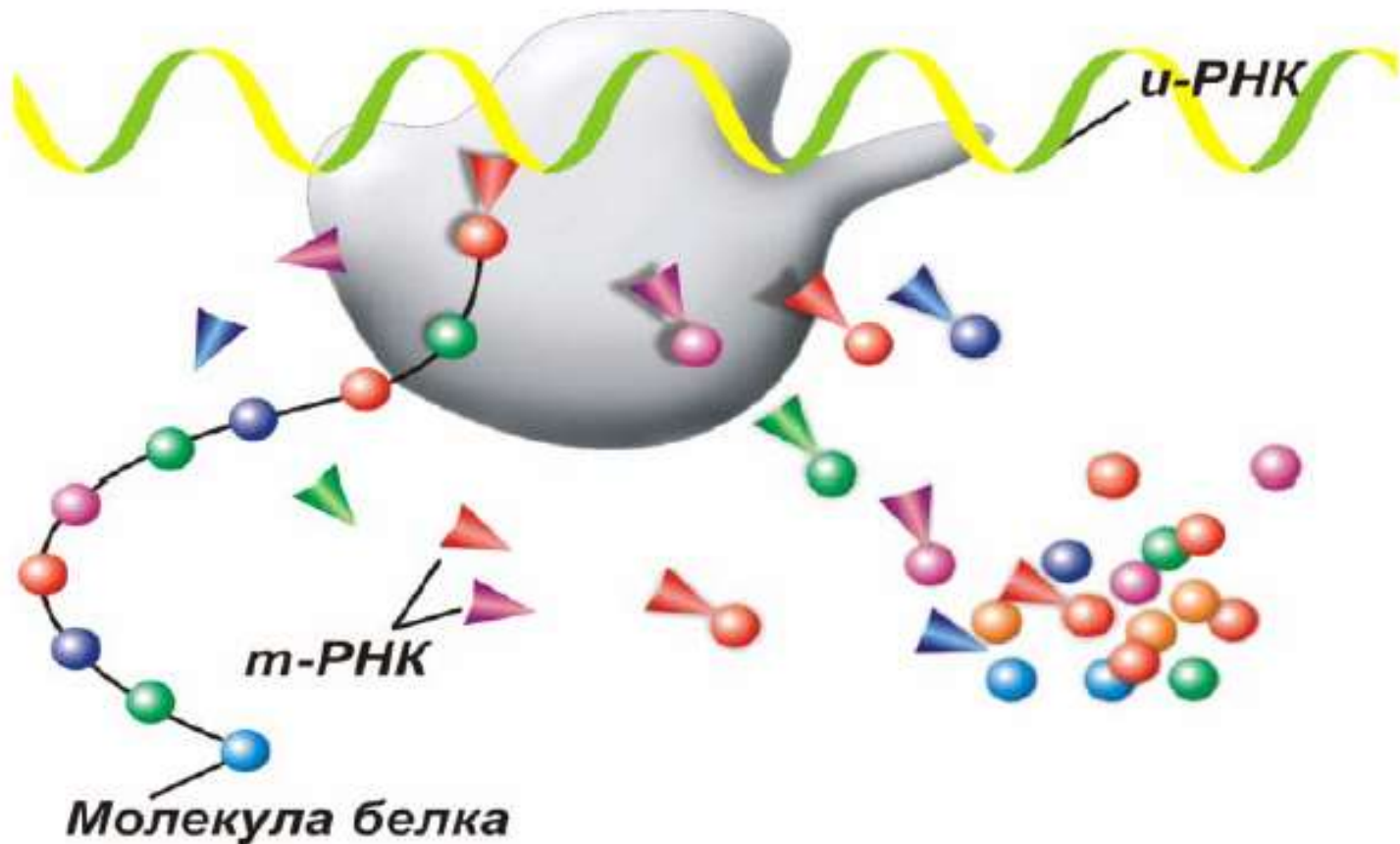
N_A – число Авогадро

Людвиг Больцман (1844-1906)



фото (Вена) –
И.Б.Поднебесная

Синтез белка в рибосоме – как изменяется энтропия в клетке?



Термодинамика

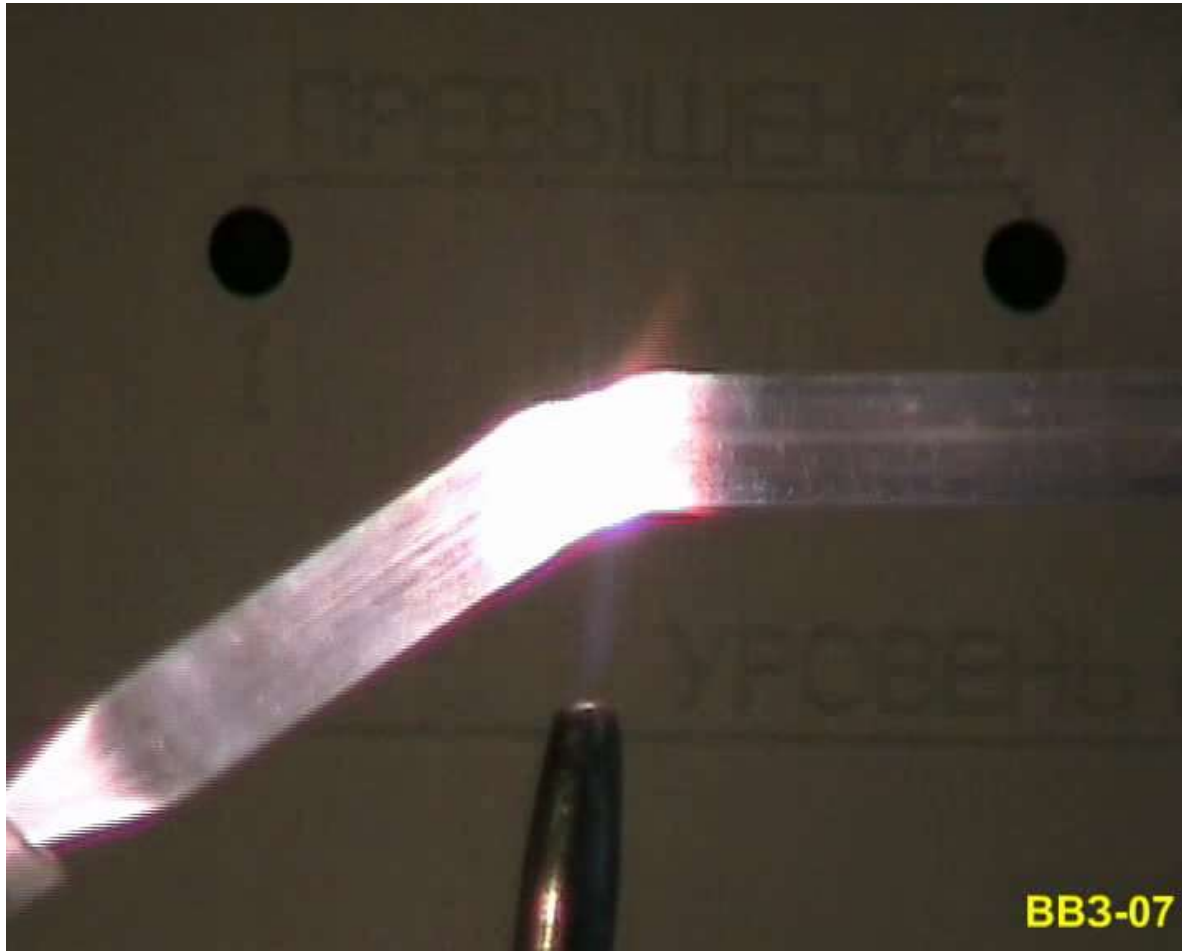


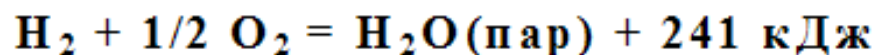
Кинетика



Водородо-кислородная горелка

H2-gor-t2V1 (01:08)



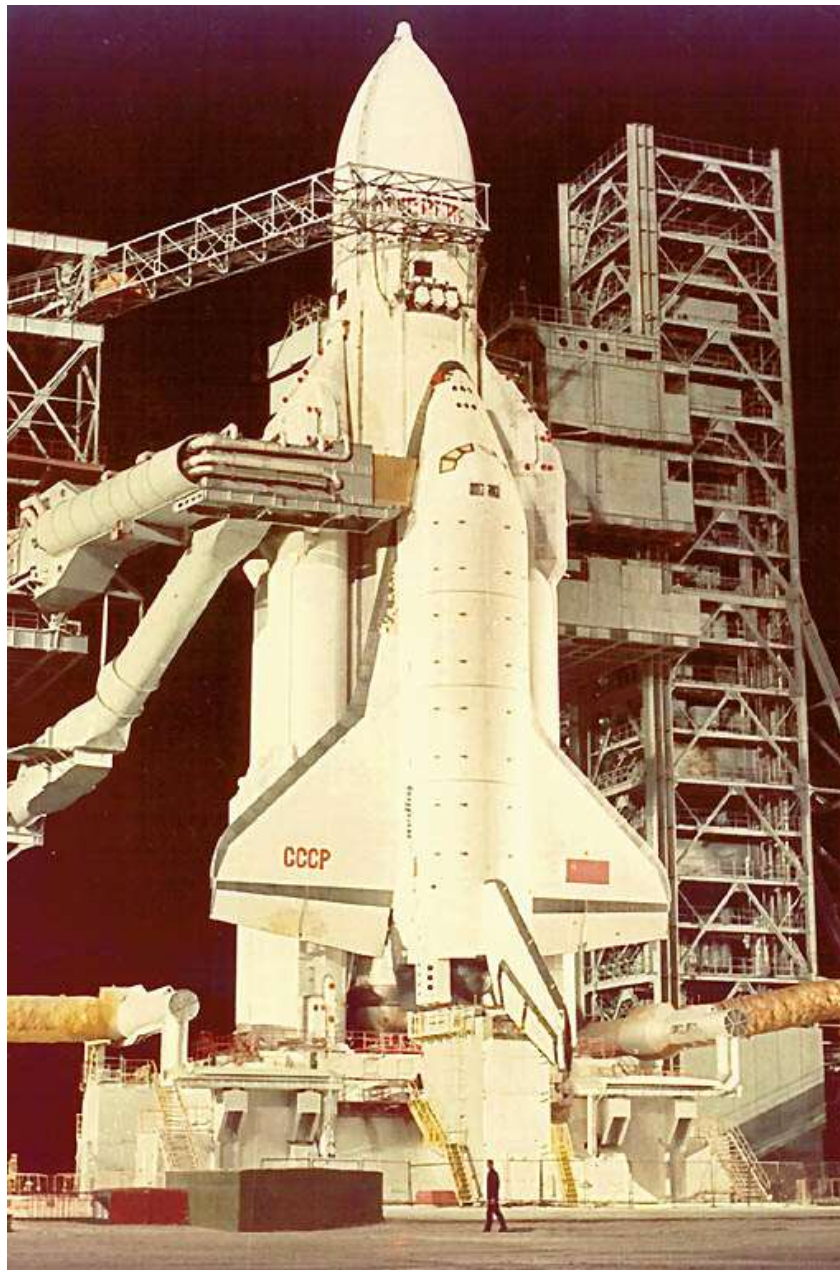


Последовательность процессов при горении водорода в кислороде:

- | | | | |
|-----|---|--|---|
| 1) | $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$ | | Зарождение цепи |
| 2) | $\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow 2 \text{H}\cdot + \text{M}$ | | |
| 3) | $\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_3$ | | |
| 4) | $\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ | | Продолжение цепи |
| 5) | $\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{O}$ | | Разветвление цепи |
| 6) | $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}\cdot$ | | |
| 7) | $\text{H}\cdot + \text{стенка} \rightarrow$ | | Обрыв цепи на стенке |
| 8) | $\cdot\text{OH} + \text{стенка} \rightarrow$ | | |
| 9) | $\text{H}\cdot + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{M}$ | | Обрыв в объеме |
| 10) | $\text{HO}_2\cdot + \text{стенка} \rightarrow$ | | $1/2 \text{H}_2\text{O}_2 + 1/2 \text{O}_2$ |
| 11) | | | $1/2 \text{H}_2\text{O} + 3/4 \text{O}_2$ |
| 12) | $\text{HO}_2\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}\cdot$ | | Продолжение цепи с помощью малоактивного радикала |
| 13) | $\text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH}$ | | |



<http://www.astronet.ru/db/msg/1178973>



<http://www.cosmoworld.ru/spacehistory/photos/energia.html>

Кинетическое описание химического процесса:

Для реакции в общем виде $aA + bB \rightarrow xX + yY$
скорость описывается кинетическим уравнением:

$$v = \frac{-\Delta C_{(A)}}{\Delta t} = \frac{\Delta C_{(X)}}{\Delta t} = k C_{(A)}^m C_{(B)}^n$$

Более точно: $v = \frac{-d C_{(A)}}{d t}$

Порядком реакции

называется сумма всех показателей степеней **m** и **n**.

Порядок реакции по реагенту A равен m

Число молекул реагентов, участвующих в простой одностадийной реакции, состоящей из одного элементарного акта, называется молекулярностью реакции

Мономолекулярная реакция:



Бимолекулярная реакция:



Примеры относительно редких тримолекулярных реакций:



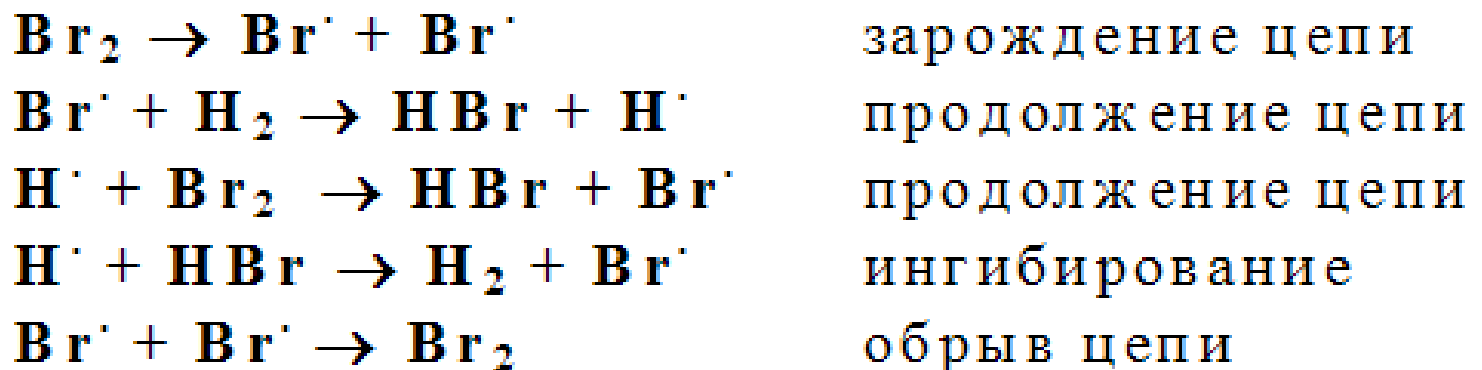
Большинство реакций являются многостадийными, даже если они описываются простыми стехиометрическими уравнениями.

В этом случае обычно получается сложное кинетическое уравнение реакции.

Например, для реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$

$$\frac{dC_{(\text{HBr})}}{dt} = \frac{kC_{(\text{H}_2)} C_{(\text{Br}_2)}^{0,5}}{(1 + k' C_{(\text{HBr})}/ C_{(\text{Br}_2)})}$$

Для данной реакции предложен **цепной** механизм:



Определение порядка реакции по реагенту А (остальные реагенты в избытке > 10)

$$v = k C_A^n$$

$$\ln v = \ln k + n \cdot \ln C_A$$

n – тангенс угла наклона

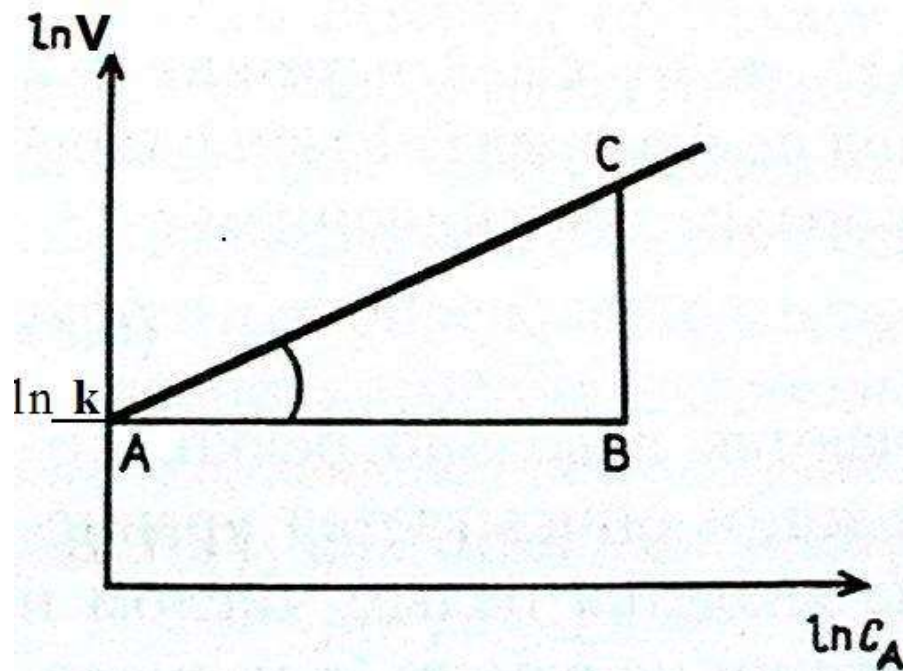
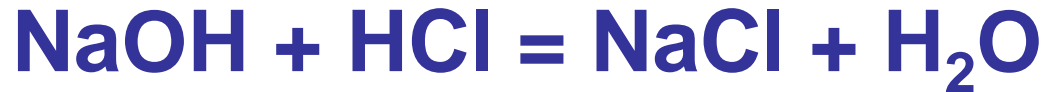
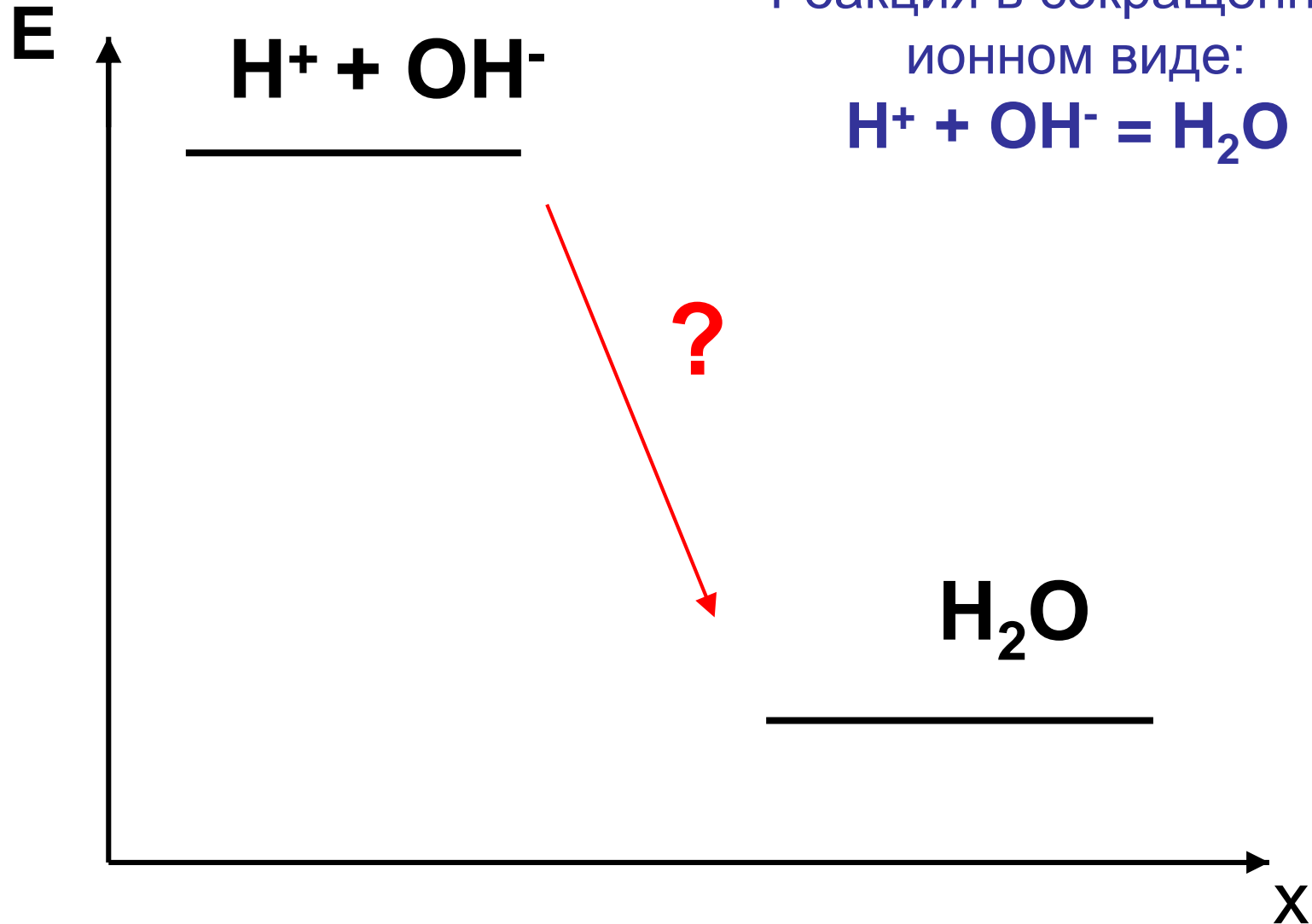


Рис. II.13. График для определения порядка реакции по компоненту А

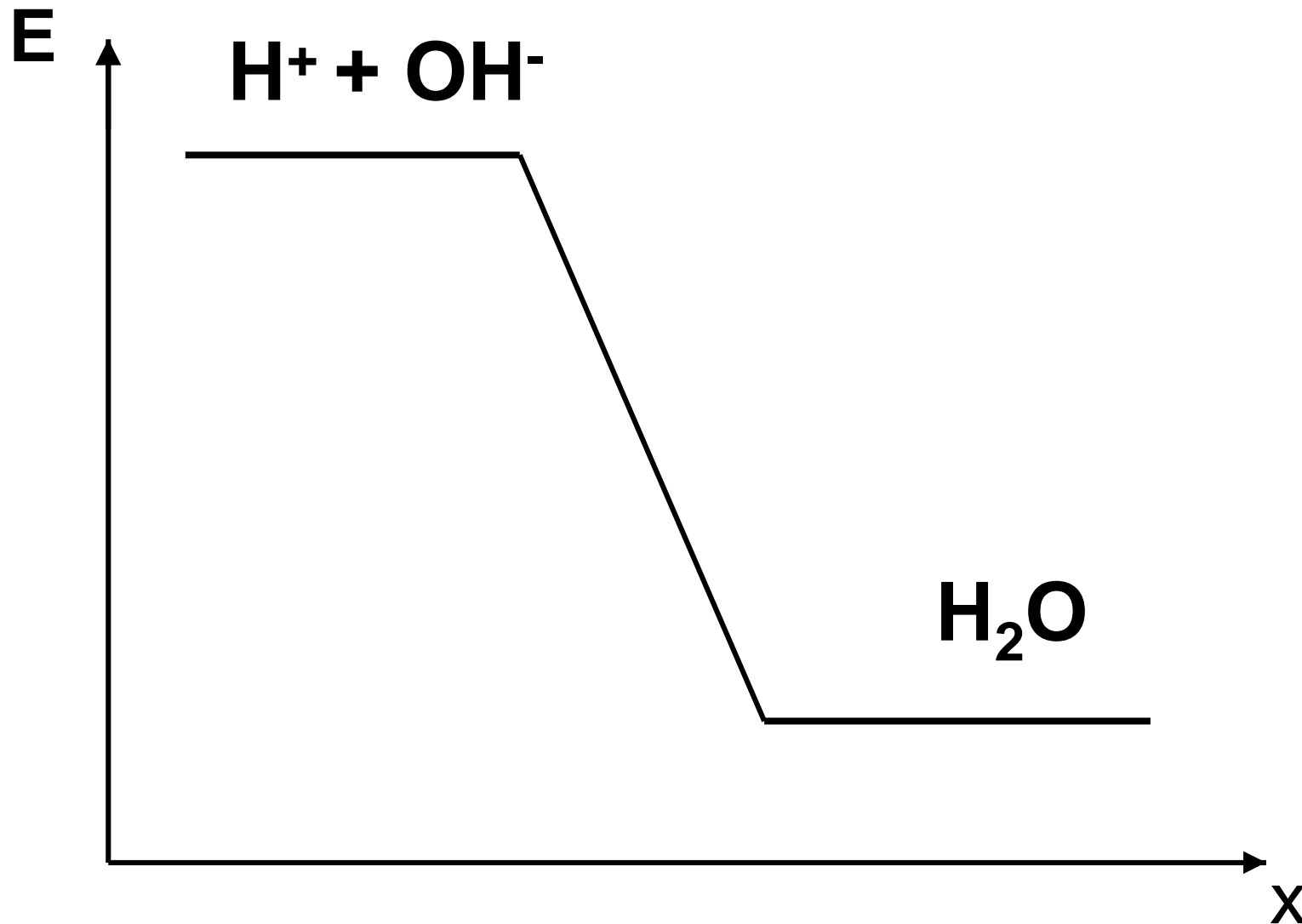
Энергия (E) и координата (x) реакции



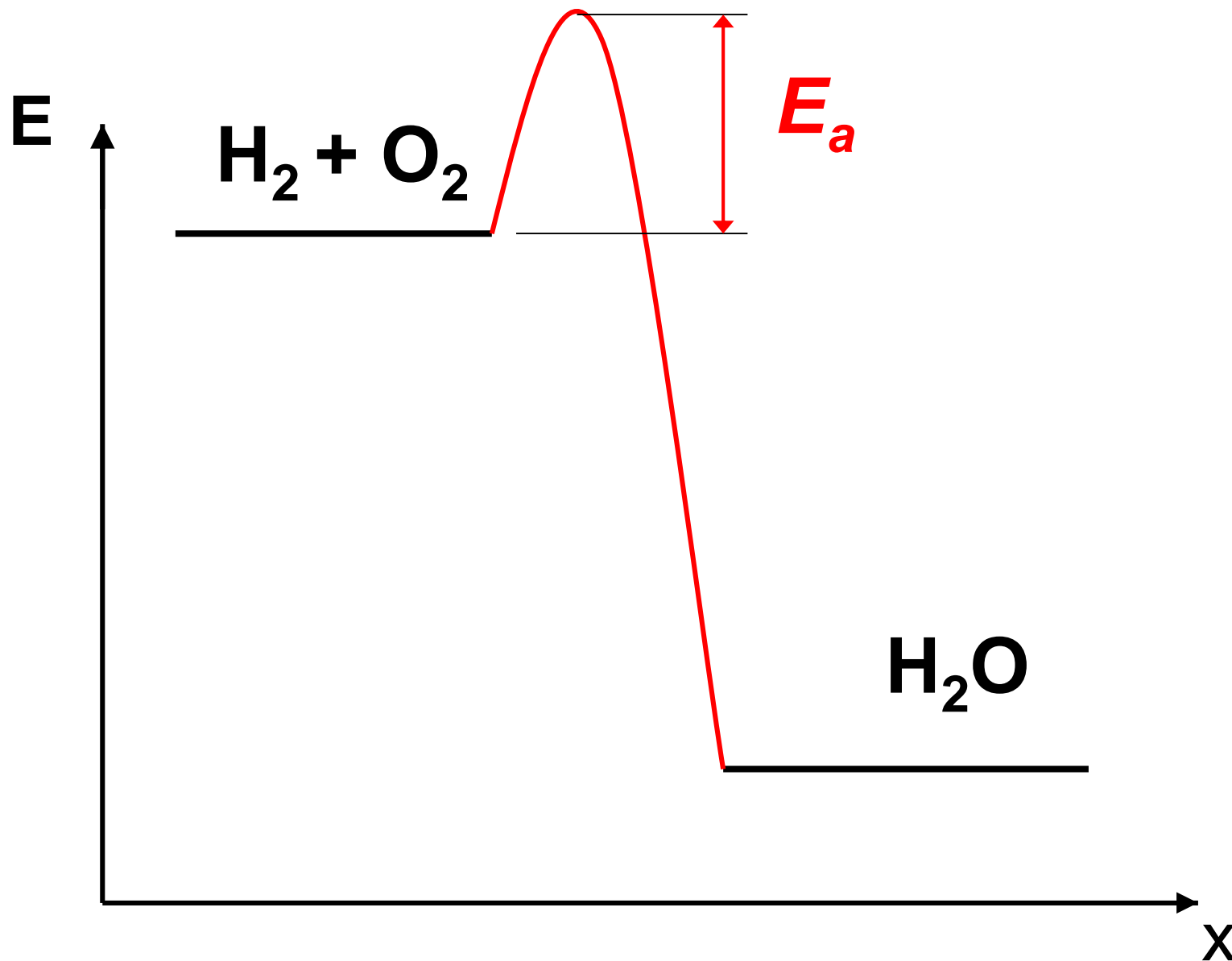
Реакция в сокращенном
ионном виде:



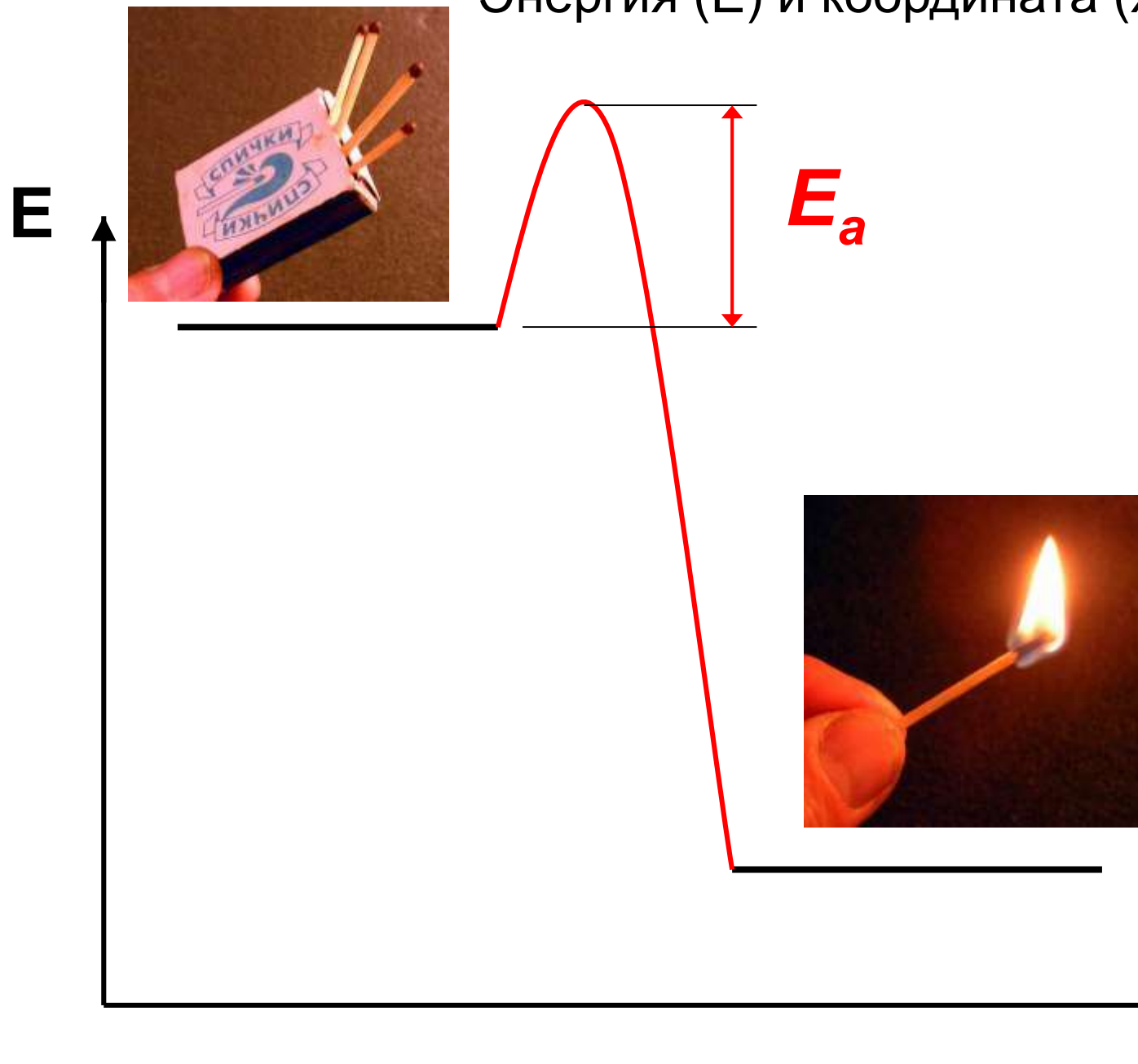
Энергия (E) и координата (x) реакции



Энергия (E) и координата (x) реакции



Энергия (E) и координата (x) реакции



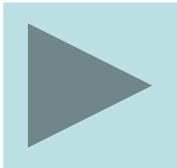
Рев



Сванте Август Аррениус (1859-1927)



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



e

Зависимость скорости реакции от температуры

Уравнение Аррениуса

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

Скорость забывания случайных последовательностей знаков описывается уравнением Аррениуса с энергией активации 190 кДж/моль

Моль???

Скорость забывания ...



Особенность реакции 1-го порядка



$$v = kA^1$$

$$t_{0,5} = \frac{0,693}{k}$$

- Время полупревращения или период полураспада

Радиоуглеродный метод датировки

Радиоуглеродный анализ— физический метод датирования биологических останков, предметов и материалов биологического происхождения путём измерения содержания в материале радиоактивного изотопа ^{14}C по отношению к стабильным изотопам углерода. Предложен Уиллардом Либби в 1946 году (Нобелевская премия по химии, 1960).

В атмосфере углерод-14 образуется из азота-14 в результате реакции:

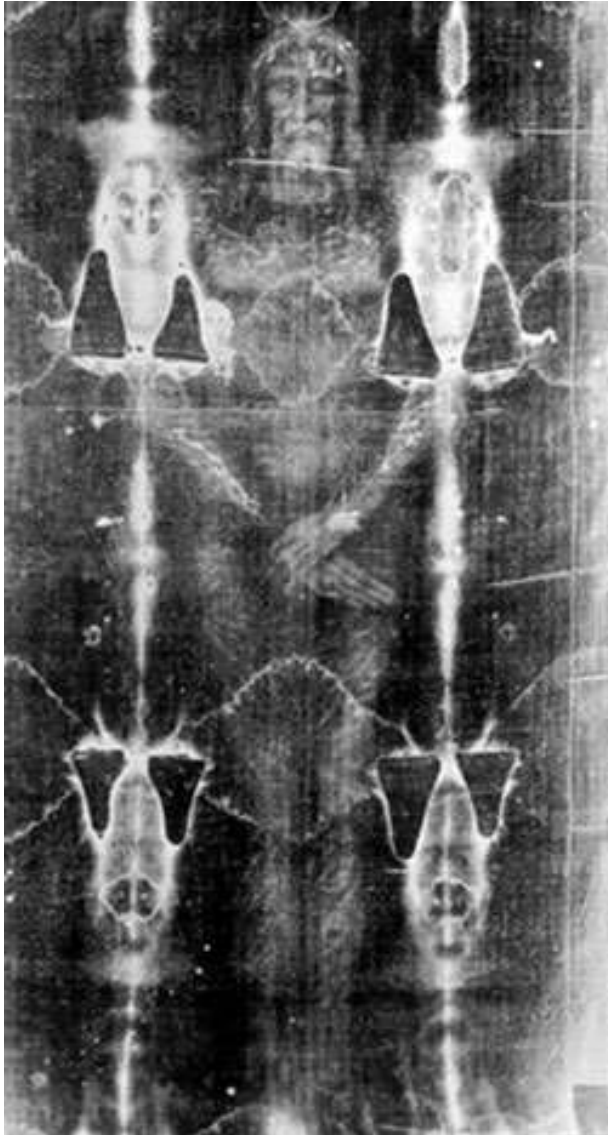
$$n + {}^{14}\text{N} \rightarrow {}^{14}\text{C} + p$$

Образование ^{14}C происходит со средней скоростью ок. 2,4 ат./с на каждый квадратный сантиметр земной поверхности.

Период полураспада ^{14}C - 5730±40 лет

В живом организме удельная активность ^{14}C равна примерно 0,3 распада в секунду на грамм углерода. Предельный возраст образца, который может быть определён радиоуглеродным методом — около 60000 лет, т.е. около 10 пер. полураспада ^{14}C .

Радиоуглеродный метод датировки. Источники ошибок.



Измерение возраста предмета радиоуглеродным методом возможно только тогда, когда соотношение изотопов в образце не было нарушено за время его существования, то есть образец не был загрязнён углеродосодержащими материалами более позднего или более раннего происхождения, радиоактивными веществами и не подвергался действию сильных источников радиации. Определение возраста таких загрязнённых образцов может дать огромные ошибки.

Энергия не возникает?



Энергия не возникает?



Испытание РДС-бс состоялось 12 августа 1953 г.
 Энерговыведение - 400 кт. Мощность пускового заряда 40 кт,
 меньшая часть, 10-20% энергии, выделилось за счет синтеза,
 остальное - деление нейтронами урановых оболочек.
<http://nuclear-weapons.nm.ru/russia/weapons/first-bombs/termonuclear.htm>

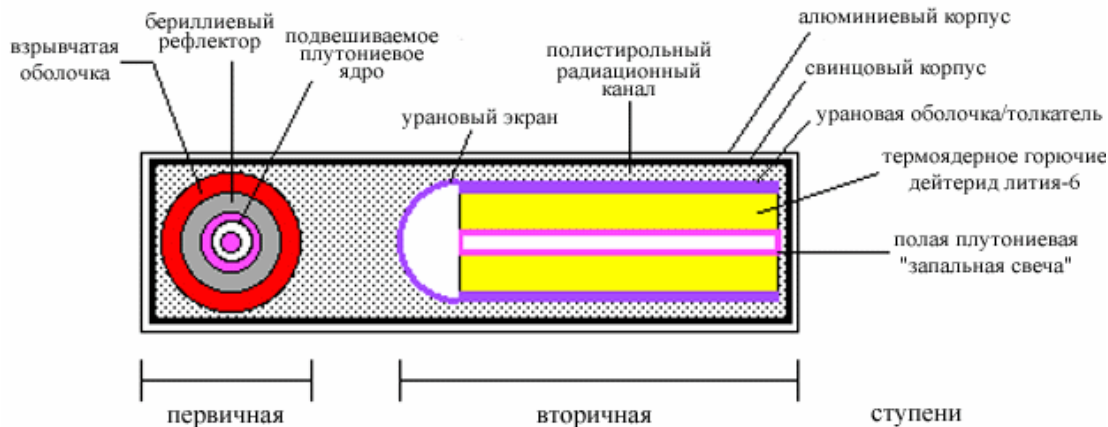
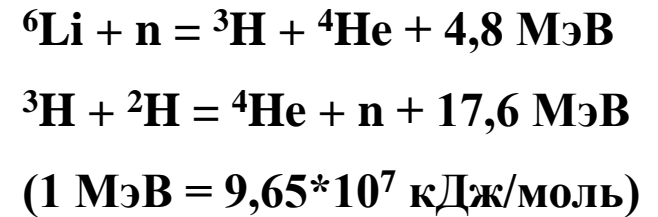


рис. 1 Двухэтапная схема радиационной имплозии Теллера-Улама



Кровопускание



Юлиус Роберт Майер (1814-1878)



Производя многочисленные кровопускания на рейде в Батавии, Майер заметил, что «кровь, выпускаемая из ручной вены, отличалась такой необыкновенной краснотой, что, судя по цвету, я мог бы думать, что я попал на артерию».

Он сделал отсюда вывод, что «температурная разница между собственным теплом организма и теплом окружающей среды должна находиться в количественном соотношении с разницей в цвете обоих видов крови, т.е. артериальной и венозной... Эта разница в цвете является выражением размера потребления кислорода или силы процесса сгорания, происходящего в организме».

Что такое «e»?

$$e = \lim(1 + 1/x)^x \quad \text{при } x \rightarrow \infty$$



Арениус