06-08.05.20 г. Гр.23 Предмет Физколлоидная химия

**Изучить лекцию, законспектировать и составить 5 тестовых заданий**

Тема: Реакционная способность системы

Чтобы убедиться в данном рассмотрим какую-нибудь химическую систему, к примеру, смесь СО и H2 в определенных соотношениях. В этой системе могут протекать различные химические реакции. Встает ряд вопросов: в каком направлении преимущественно будет идти химический процесс при заданных температуре и давлении? Какие усло­вия нужно создать, чтобы в результате процесса получить, к примеру, метиловый спирт? Какие свойства системы определяют ее реакционную способность?

Говоря о реакционной способности системы, будем понимать под этим реакционную способность в направлении определенной реакции. Для характеристики способности данных веществ к химическому взаимодействию между собой или для характеристики степени устойчивости получающегося при этом соединения в отношении разложения на исходные вещества применяли термин "химическое сродство". В разное время химическое сродство пытались оценивать по разным параметрам реакций. В середине 19 в. в качестве меры химического сродства начали использовать количество тепла, выделяющегося при реакции (принцип Бертло-Томсена). При этом существование самопроизвольно протекающих эндотермических реакций показало ограниченную применимость этого положения.

Вант-Гофф, применив второй закон термодинамики, доказал (1883ᴦ.), что направление самопроизвольного течения реакции определяется не тепловым эффектом реакции, а максимальной работой ее. При этом он вывел уравнение, количественно выражающее зависимость этой величины от концентрации веществ, участвующих в реакции (уравнение изотермы реакции), и зависимость направления самопроизвольного течения реакции от соотношения между этими концентрациями. Сегодня вместо максимальной работы в качестве меры химического сродства реакции принимается значение нормального (стандартного) сродства DгG° (298). Нормальное сродство должна быть меньше и больше нуля. Термодинамически наиболее вероятны реакции, у которых значения нормального сродства наиболее отрицательны. По значению DгG° можно судить о вероятности какой-либо реакции. При этом, не следует делать вывод, что реакция вообще неосуществима, в случае если DгG° (Т)>0. Изменив парциальные давления начальных или конечных продуктов, можно создать условия, когда DгG° (Т) будет меньше нуля, и реакция пойдет слева направо. При этом химическое сродство определяет только возможную глубину процесса, но не характеризует полностью реакционную способность системы. Примером этого является смесь H2 и O2, для которой

DгG (298) @ DгG°(298) =-228, 61КДж,

следовательно, реакция должна идти практически до конца. Опыт же показывает, что смесь H2 и O2 при нормальных условиях может существовать практически неограниченно долгое время без заметного образования воды.

Τᴀᴋᴎᴍ ᴏϬᴩᴀᴈᴏᴍ, реакционную способность химической системы нельзя характеризовать только значением DгG(Т). Термодинамическое условие протекания реакции DгG<0 при постоянных Р и Т можно принять как термодинамический критерий реакционной способности химической системы. Это условие является обязательным, но не достаточным. В случае если в смесь H2 и 02 ввести катализатор в виде платиновой черни, то реакция заканчивается в течение долей секунды. Это указывает на то, что есть еще какие-то факторы, которые ускоряют химический процесс и тем самым дают возможность за короткий отрезок времени проявиться химическому сродству, или наоборот, затрудняют реакцию, и термодинамические возможности не реализуются.

Что же можно выбрать в качестве характеристики кинетического критерия реакционной способности химической системы? Наиболее общим кинетическим критерием реакционной способности химической системы является скорость реакции. Пусть в системе протекает реакция

å n1, А1= å njВ j.

1 j

где A1 - реагирующие вещества,

В j – продукты, n1 и nj-их стехиометрические коэффициенты. Обозначим скорость химической реакции через V. Номенклатурными правилами IUPAC (ИЮПАК) рекомендуется определять скорость V как скорость возрастания степени завершенности реакции V:

V***=*** dV / dt (1)

где dV/dt определяется скоростью образования или превращения 1-го реагента в системе, равной dn1/dt,

dV/dt = n1-1 dn1/dt , (2)

где n1 - количество 1-го вещества.

Соотношение (2) получают так: обозначим количество (моль) 1-го реагента в системе в момент t=0 через no1 и в момент t>0 через n1 . Из условий стехиометрии вытекают следующие соотношения:

n1-1 (n1 - no1 ) = n2-2 (n2 - no2) =. ..**=** n1-1 (n1 - no1 ) = V. (3)

Степень завершенности реакции V в закрытой системе равна величине изменения 1-го реагента (моль) в системе, деленной на стехиометрический коэффициент реагента. Продифференцировав (3) по t получим:

dV/dt =n1-1 dn1 /dt , (4)

что совпадает с (2). Из (1) и (4) найдем

V = dV/dt = =n1-1 dn1 /dt . (5)

Выразив n1 через концентрацию c1 и объём системы V, уравнение (5) можно записать в форме:

V = n1-1 d(c1V)/dt = n1-1 c1dV/dt + n1-1 Vdc1)/dt (6)

При постоянном объёме (6) принимает вид:

V =n1-1 dc1/dt.

Химическое сродство (А) определяется как взятая с обратным знаком частная производная энергии Гиббса (G) по величине V , ᴛ.ᴇ. А = -(dG/dV), откуда dG = -AdV.

В термодинамике величина А/Т воспринимается как обобщенная сила, вызывающая химическую реакцию. Скорость реакции V = dV/dt связана с химическим сродством соотношением:

V = LхимА/T

Коэффициент Lхим. иногда называют химической проводимостью: он определяется экспериментально.