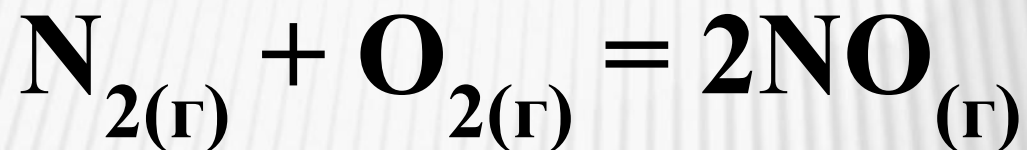


Лекция № 6
Скорость
химических
реакций

Гомогенные реакции



Гетерогенные реакции



Скорость химической реакции — это изменение концентраций реагентов или продуктов реакций в единицу времени.

Для реакции: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

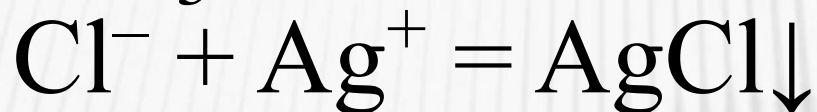
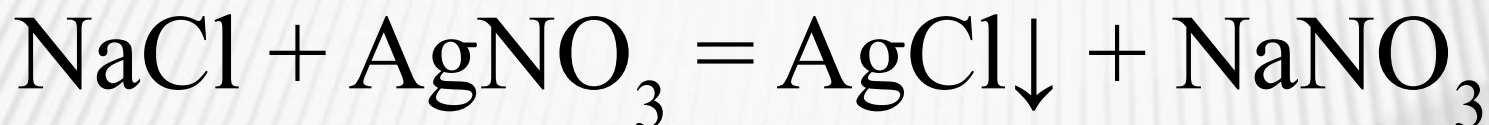
$$V = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right]$$

«−» расчет по концентрации исходных веществ

$$\Delta c < 0$$

«+» расчет по концентрации продуктов $\Delta c > 0$

Влияние природы реагирующих веществ



$\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$ – протекает очень быстро, со взрывом при комнатной t.

$\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ – протекает медленно, даже при нагревании.

Зависимость скорости реакции от концентрации.

З-н действия масс
(1867, Гильдберг, Вааге)



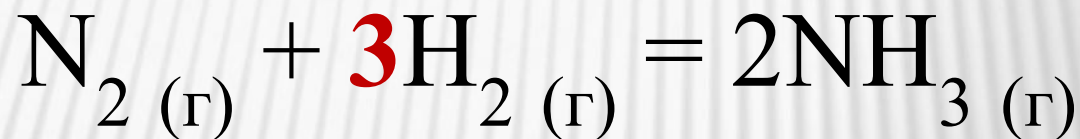
$$V = k[A]^n[B]^m$$

k – константа скорости реакции;
 $[A]$ и $[B]$ – концентрации исходных веществ А и В.

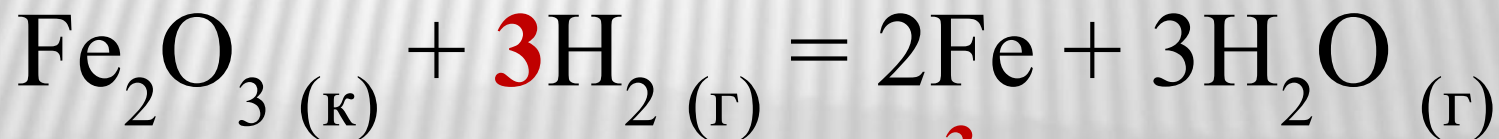
Если $[A] = [B] = 1$ моль/л, то $k = V$

Примеры.

$$V = k[A]^n[B]^m$$



$$V = k[\text{N}_2][\text{H}_2]^{\mathbf{3}}$$



$$V = k[\text{H}_2]^{\mathbf{3}}$$

Зависимость скорости реакции от температуры

Правило Вант-Гоффа

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

V_{t_1} и V_{t_2} – скорость реакции при температуре t_1 и t_2 ($t_2 > t_1$);
 γ – температурный коэффициент скорости реакции.

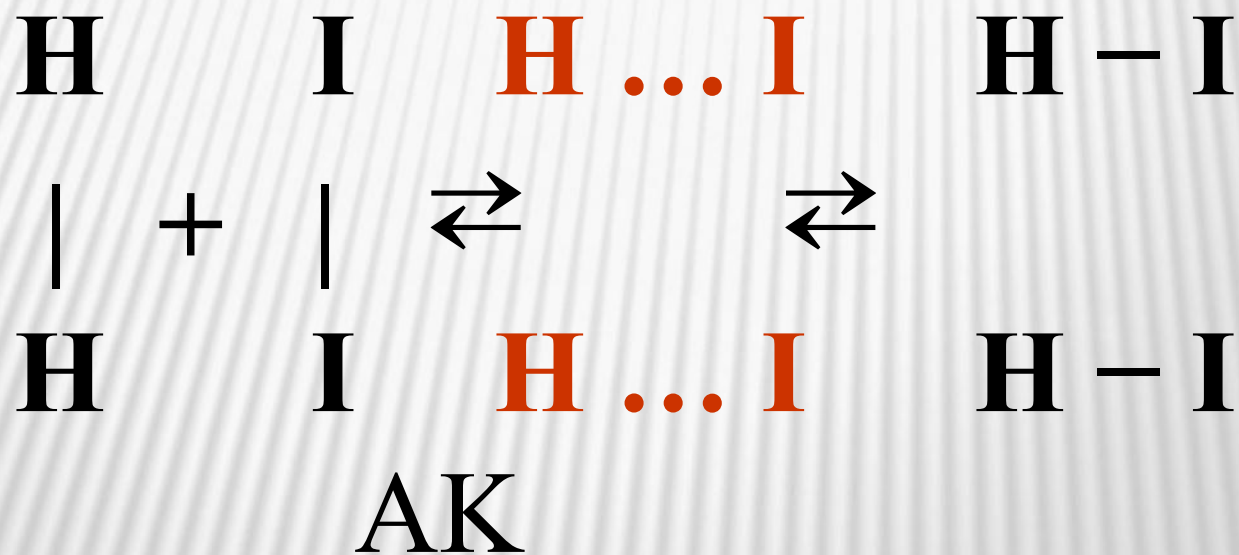
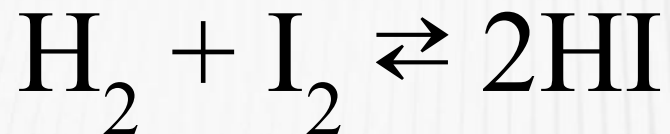
Пример.

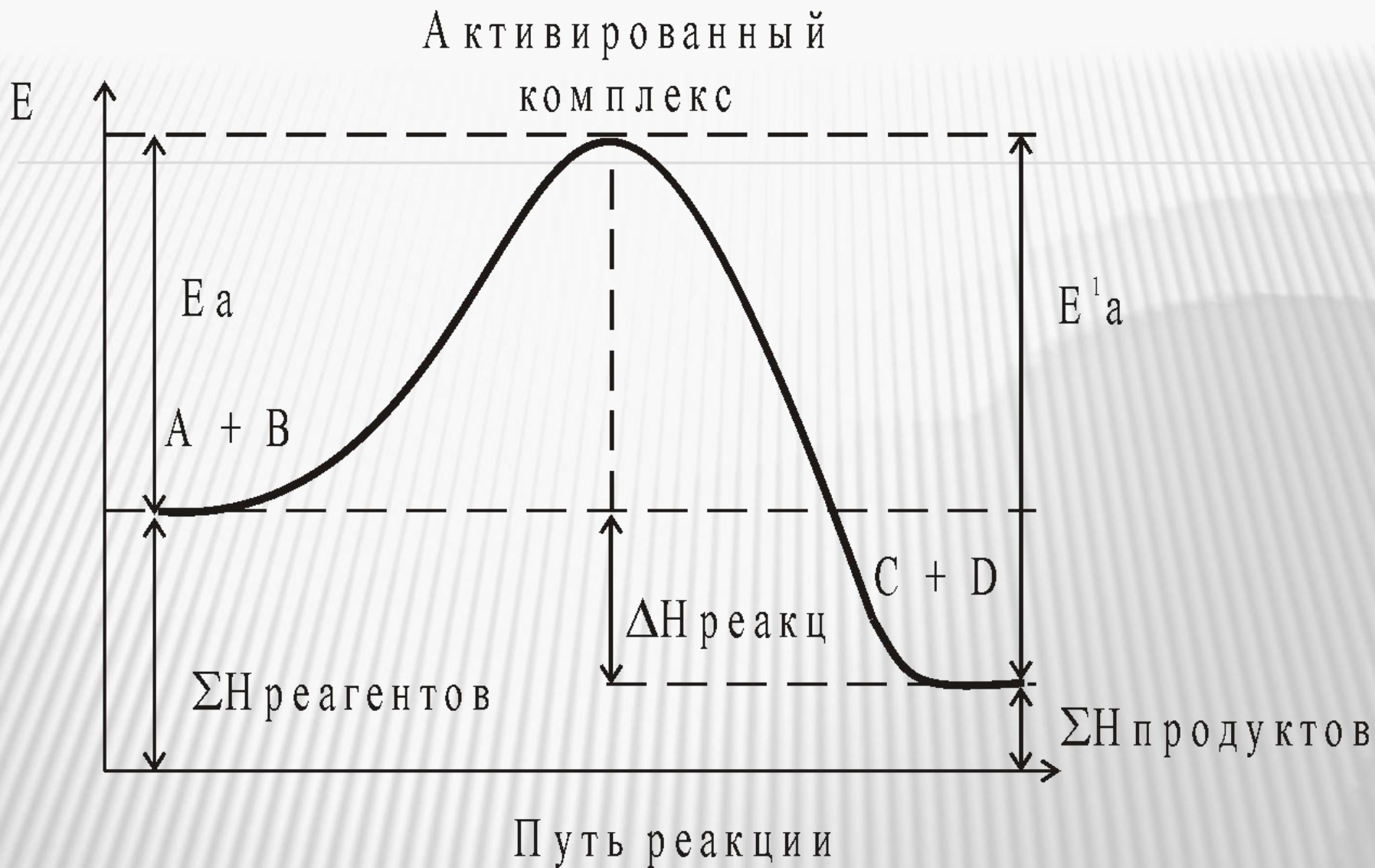
Во сколько раз нужно увеличить скорость химической реакции, при повышении температуры от 10 до 40°C, если $\gamma = 3$.

Решение:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = 3^{\frac{40 - 10}{10}} = 27$$

Теория активации Аррениуса





E^1_a – энергия активации обратной реакции

$E^1_a - E_a = \Delta H$, где ΔH – тепловой эффект реакции

Формула Аррениуса

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

A – постоянный множитель, не зависящий от температуры;

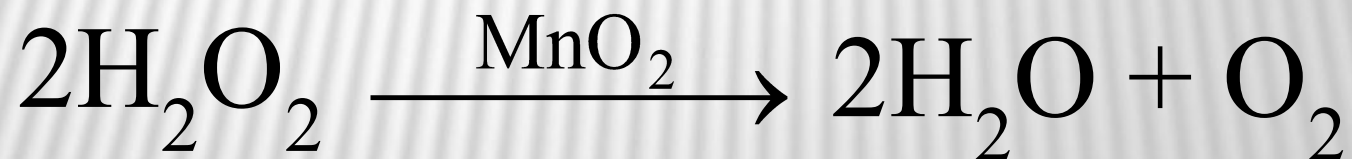
E_a – энергия активации;

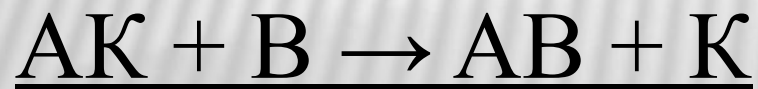
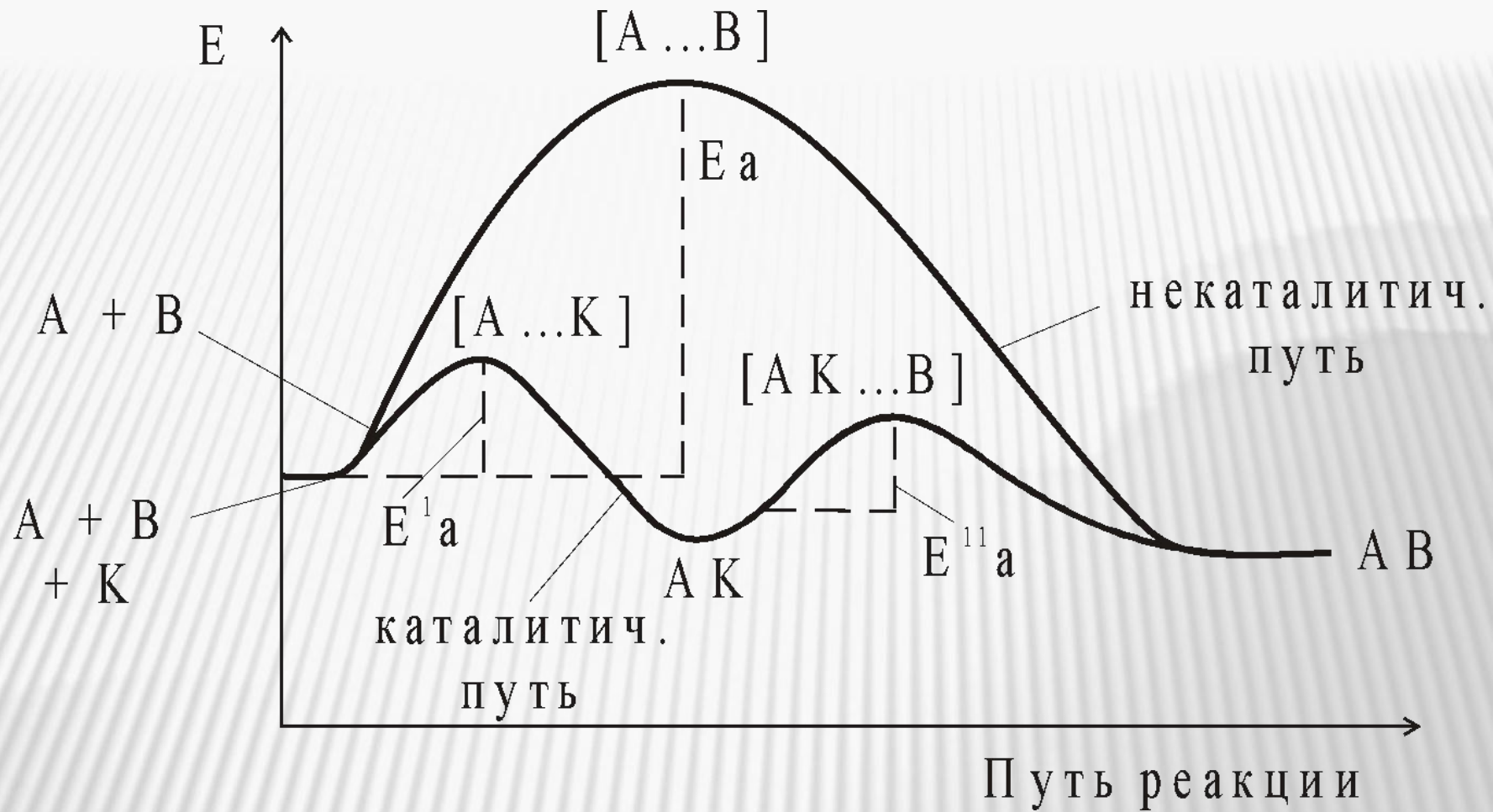
R – универсальная газовая постоянная.

Влияние катализатора на скорость химической реакции

гомогенный катализ

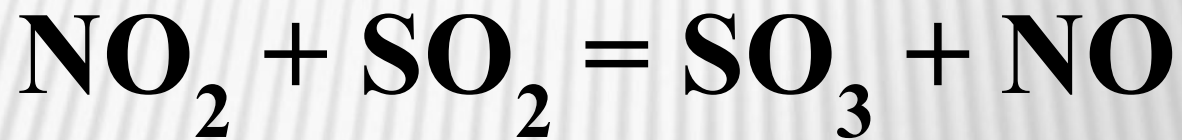
гетерогенный катализ





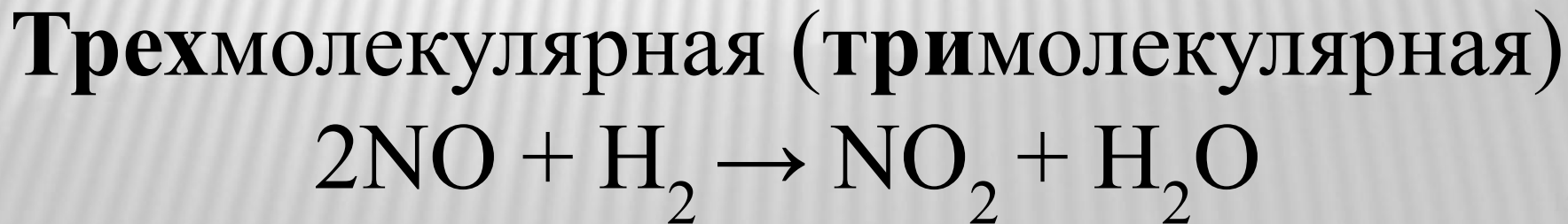
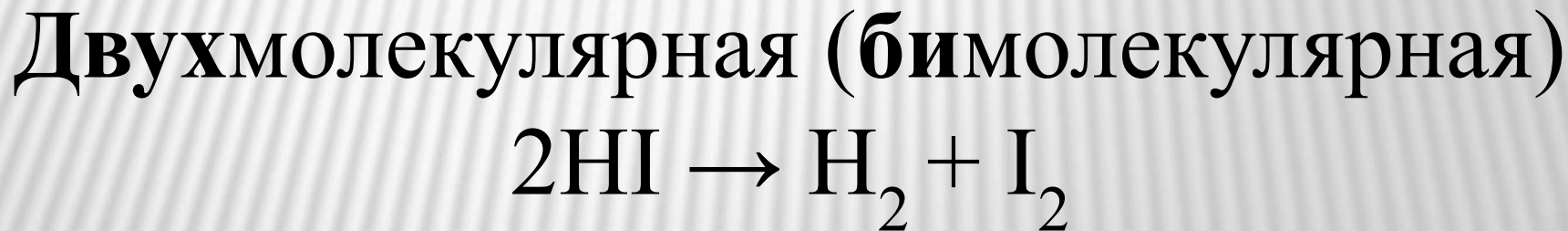
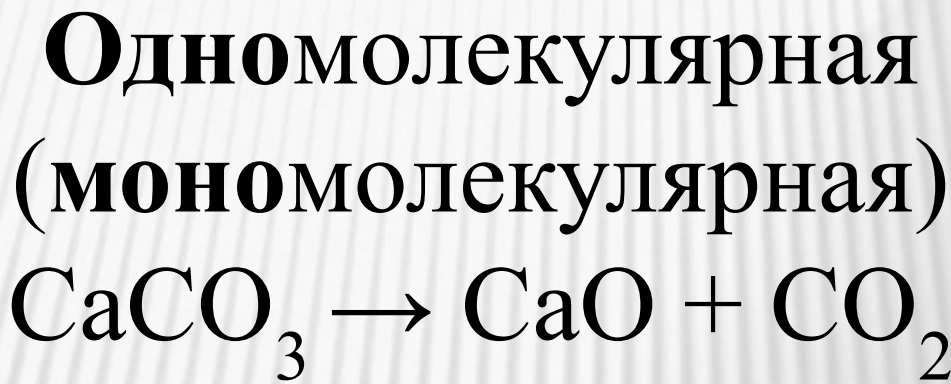
$$E_{a1} > E_{a2}$$

Пример.

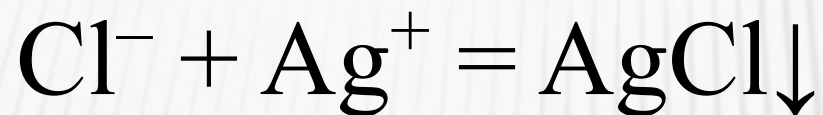


Механизм химических реакций

- ***простые*** (молекулярные) реакции E_a
= 120 – 440 кДж/моль

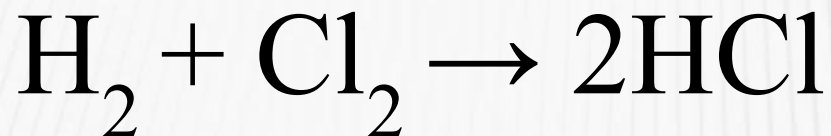


- ***ионные*** реакции



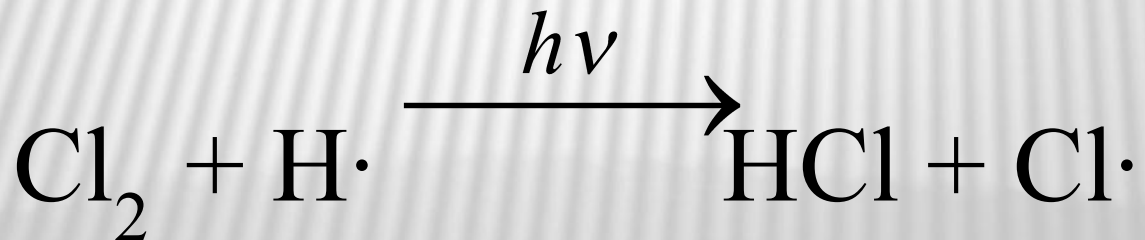
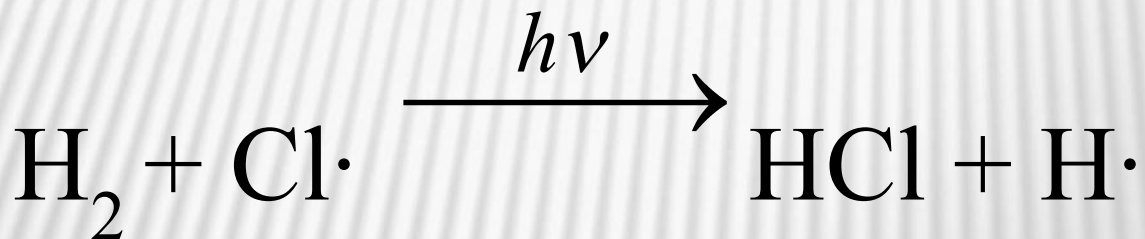
$$E_{\text{акт}} = 0 - 80 \text{ кДж/моль}$$

- **радикальные** (цепные) реакции



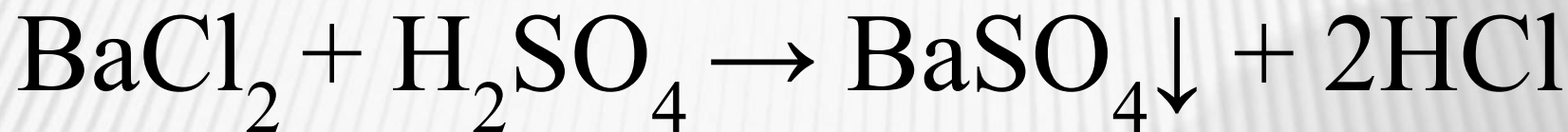
реагирует с водородом

1 квант света вызывает образование 100 тыс. молекул HCl

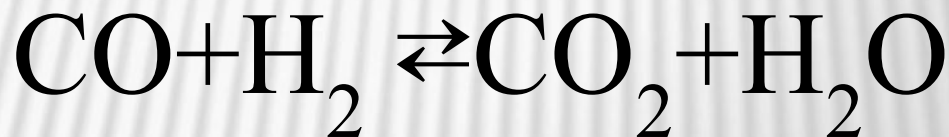
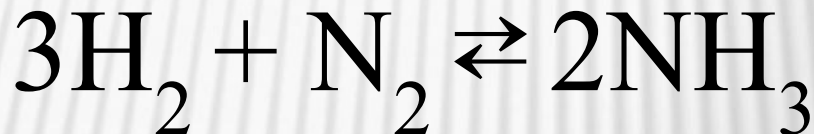


Химическое равновесие

Необратимые реакции

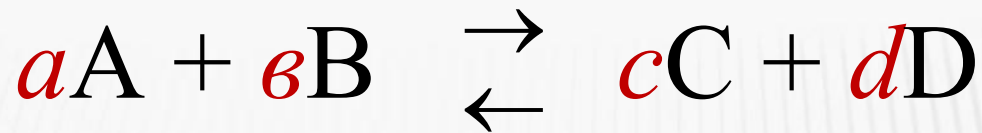


Обратимые реакции



→ прямая реакция

← обратная реакция



$$\begin{array}{ccc} \rightarrow & \rightarrow & \leftarrow \quad \leftarrow \\ V = k [A]^a [B]^b & & V = k [C]^c [D]^d \end{array}$$

В условиях равновесия

(помнить, что $\Delta G=0$)

$$\begin{array}{ccc} \rightarrow & & \leftarrow \\ V & = & V \end{array}$$

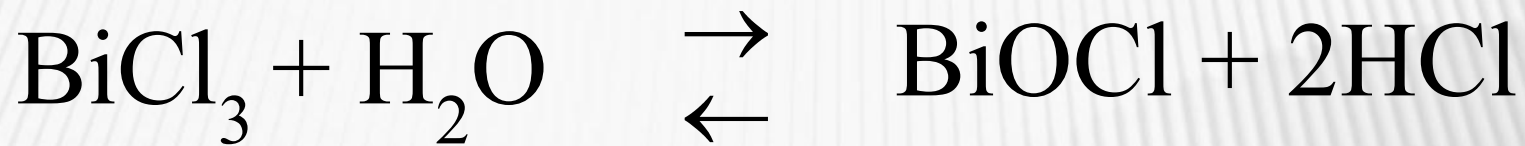
и

$$\begin{array}{ccc} \rightarrow & & \leftarrow \\ k [A]^a [B]^b & = & k [C]^c [D]^d \end{array}$$

$$K_P = \frac{\vec{k}}{\underset{\leftarrow}{k}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Принцип Ле Шателье-Брауна (1884)

Влияние концентрации



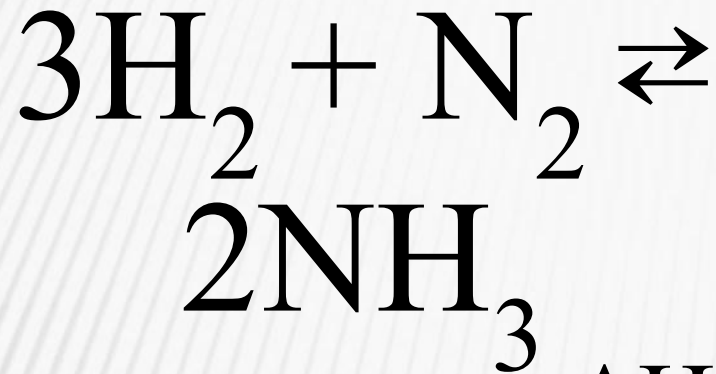
оксихлорид

висмута

1) $+\text{H}_2\text{O}$ равновесие смещается \rightarrow
(образуется BiOCl)

2) $+\text{HCl}$ смещение равновесия \leftarrow
(образуется BiCl_3)

Влияние температуры



$$\Delta H = -92 \text{ кДж/моль}$$

р-ция экзотермическая

Для экзотермической реакции $\Delta H^\circ < 0$

При $\uparrow t$ равновесие смещается \leftarrow

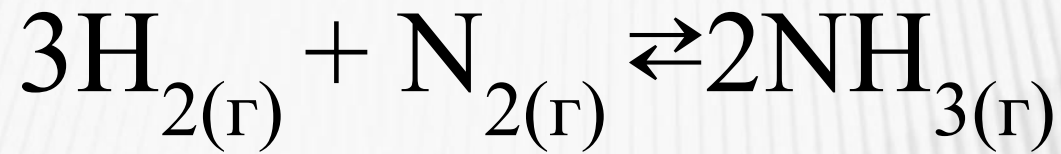
При $\downarrow t$ смещение равновесия \rightarrow

Для эндотермической реакции $\Delta H^{\circ} > 0$

При $\uparrow t$ смещение равновесия \rightarrow

При $\downarrow t$ равновесие смещается \leftarrow

Влияние давления

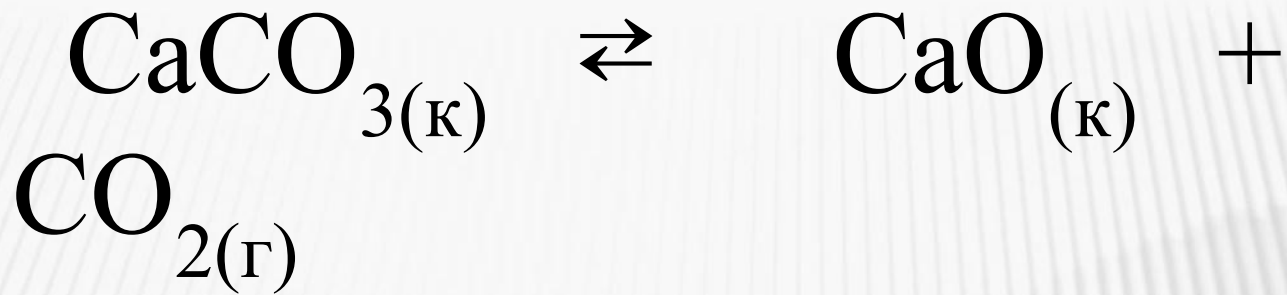


4 моля газа 2 моля газа

$$V_1 > V_2$$

При $\uparrow P$ смещение равновесия \rightarrow

При $\downarrow P$ равновесие смещается \leftarrow



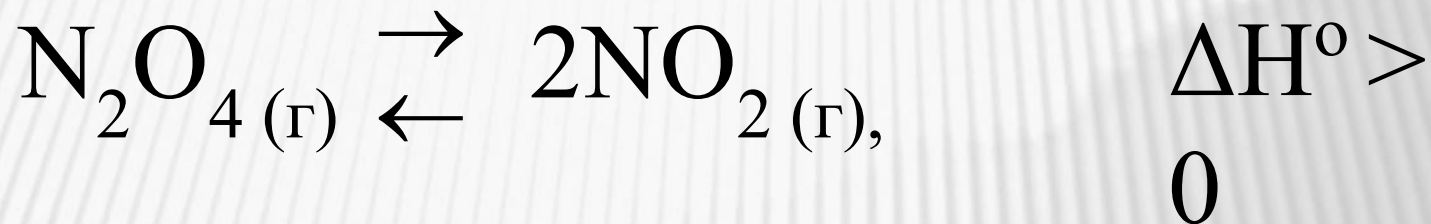
$\uparrow P$

$\leftarrow V = k [\text{CO}_2]$ смещение равновесия \leftarrow

P
равновесие смещается \rightarrow

Пример.

В каком направлении должно смещаться равновесие реакции:



При:

- а) добавлении N_2O_4 ;
- б) удалении NO_2 ;
- в) повышении давления;
- г) увеличении объема;
- д) понижении температуры.

Пример.

Каким образом можно усилить или ослабить степень гидролиза карбоната натрия, если процесс гидролиза является эндотермической реакцией?

Решение:



1). Действие температуры:

а). увеличение температуры системы приведет к усилению степени гидролиза (карбонат натрия сохранится в растворе в меньшей степени);

б). уменьшение температуры уменьшит степень гидролиза (исходная соль будет в большей сохранности).

2). Действие концентрации веществ:

а). подщелачивание раствора ослабит степень гидролиза (смещение равновесия влево);

б). подкисление раствора усилит степень гидролиза.