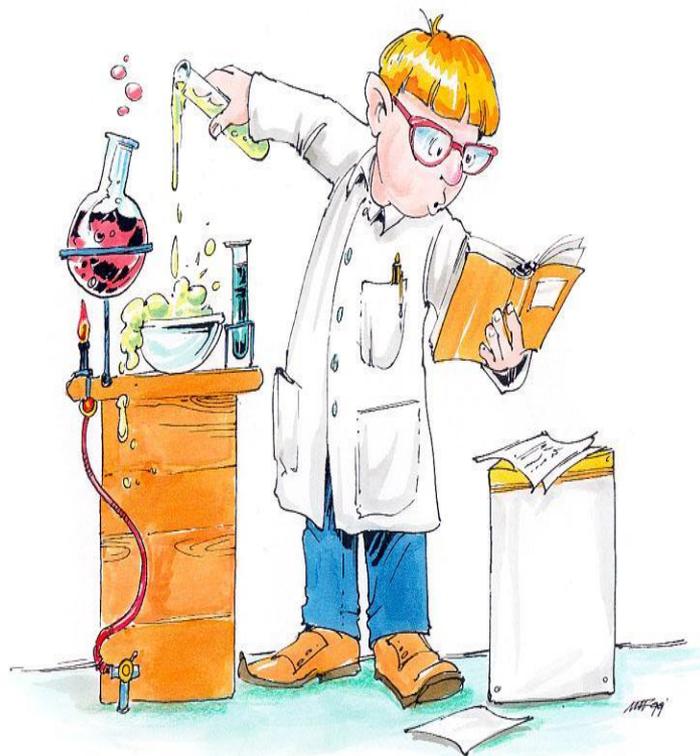


Кинетика химических реакций. Химическое равновесие.



План

- 1. Введение. Основные термины.**
- 2. Понятие о скорости гомогенных и гетерогенных реакций.**
- 3. Факторы, влияющие на скорость химических реакций**
- 4. Катализ.**
- 5. Химическое равновесие.**

Основные термины

Кинетика («kinētikos»= “движущийся”) –
раздел физической химии, изучающий
механизм и скорость протекания реакций

Механизм реакции – совокупность
элементарных стадий

Элементарная реакция – превращение
исходных веществ в продукты реакции,
протекающая в 1 стадию

Основные термины

Скорость химической реакции (W) – изменение концентрации (ΔC) исходных реагентов или продуктов за единицу времени (Δt):

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

$$v = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta t}$$

Знак «+» используют, когда скорость определяется по образующемуся компоненту

Знак «-» используют, когда скорость определяется по расходуемому компоненту

Химические процессы

Гомогенные
процессы,
протекающие
в одной фазе
(газ, раствор, расплав)

Гетерогенные
есть граница
раздела фаз
(осадок в растворе)



Скорость химической реакции в

гомогенных системах

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

где ΔC – изменение концентрации;
 Δt – промежуток времени, в течение которого происходит взаимодействие

гетерогенных
системах

$$v = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta t}$$

где S – площадь поверхности фазы;

Δn – количество вещества, вступающего в реакцию на данной поверхности;

Δt – промежуток времени, в течение которого происходит взаимодействие

Факторы, влияющие на скорость реакции:

- концентрация реагентов,**
- температура,**
- давление,**
- агрегатное состояние реагентов,**
- наличие специфических добавок
(катализаторов, ингибиторов)**

Влияние концентрации на скорость химической реакции

выражается законом действующих масс
(ЗДМ)



В 1864 – 1867 годах норвежские ученые Като Максимилиан Гульдберг и Петер Вааге для расчета скорости химической реакции предложили закон действующих масс, который был установлен экспериментальным путем для многих реакций

Закон действующих масс

Для реакции вида



закон действующих масс выражается формулой

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

где k – константа скорости реакции,

C_A и C_B – молярные концентрации реагентов,
моль/л,

a – порядок реакции по реагенту А,

b – порядок реакции по реагенту В,

$n = a + b$ – общий порядок реакции

Закон действующих масс

Важно!

Концентрация конденсированной фазы не включается в выражение ЗДМ, т.к. она является постоянной величиной.

Пример: $\text{CaO (к)} + \text{CO}_2 \text{ (г)} = \text{CaCO}_3 \text{ (к)}$

ЗДМ должен быть записан

$$v = k \cdot C_{\text{CO}_2}.$$

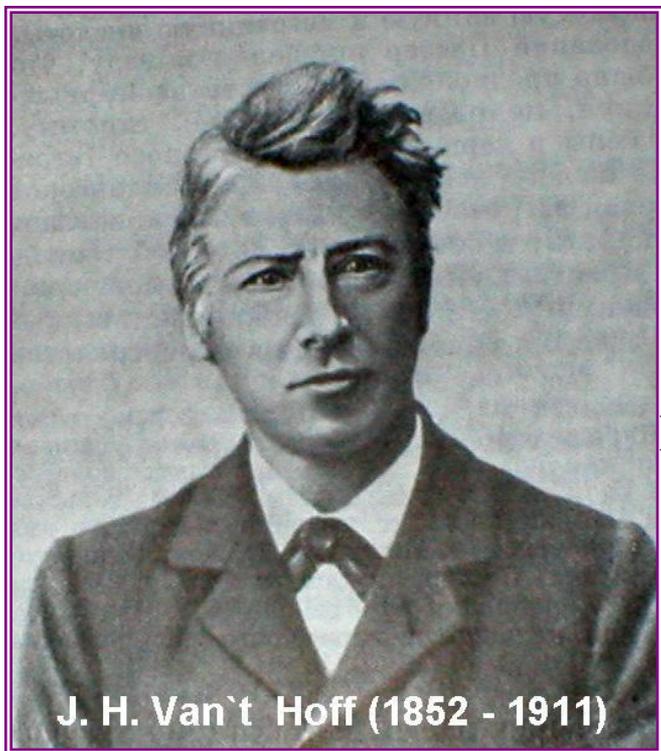
для реакции: $\text{H}_2\text{O(ж)} + \text{NH}_3 \text{ (г)} = \text{NH}_4\text{OH(ж)}$

ЗДМ имеет вид $v = k \cdot C_{\text{NH}_3}$

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

ПРАВИЛО ВАНТ-ГОФФА

Данное правило
применимо только если
 $E_{акт} = 50 \div 100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$



J. H. Van't Hoff (1852 - 1911)

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

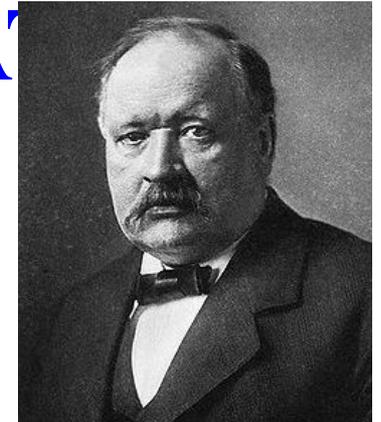
где γ – температурный
коэффициент, принимающий
значения от 2 до 4

Энергия активации – избыточное количество энергии, которой должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы быть способной к данному химическому взаимодействию («энергетический барьер реакции»)

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРА

УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}$$



Св́анте А́вгуст
Арре́ниус

A – частотный фактор (связывает частоту столкновений частиц с вероятностью того, что столкновения будут эффективные),

e – основание натурального логарифма,

$E_{\text{акт}}$ – энергия активации, Дж/моль,

R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К),

T – температура, при которой идет реакция, К.

Чем выше температура, тем выше кинетическая энергия частиц, тем быстрее они движутся и чаще сталкиваются друг с другом, а следовательно выше скорость реакции

Влияние давления

Уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$PV = \nu RT, \quad \Rightarrow \quad P = \frac{\nu}{V} RT$$

Где P – давление, Па

V – объем, л

ν – количество вещества, моль

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К

T – температура, К

$$C = \frac{\nu}{V},$$

Где C – концентрация, моль/л

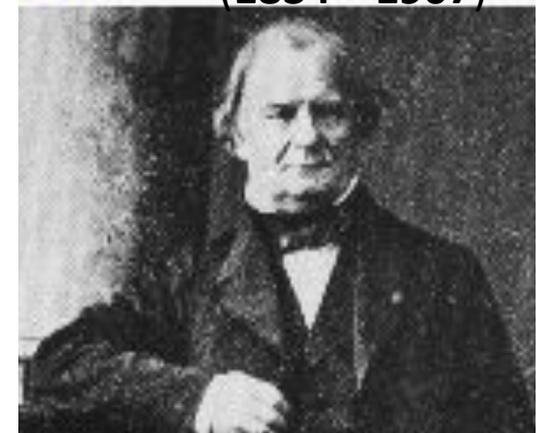
$$P = CRT$$

давление пропорционально концентрации

⇒ чем выше давление, тем выше концентрация, тем выше скорость химической реакции по ЗДМ



Менделеев
Дмитрий
Иванович
(1834—1907)



Бенуа́ Поль Эми́ль Клапейро́н
(1799 — 1864)
французский физик

Влияние степени дисперсности



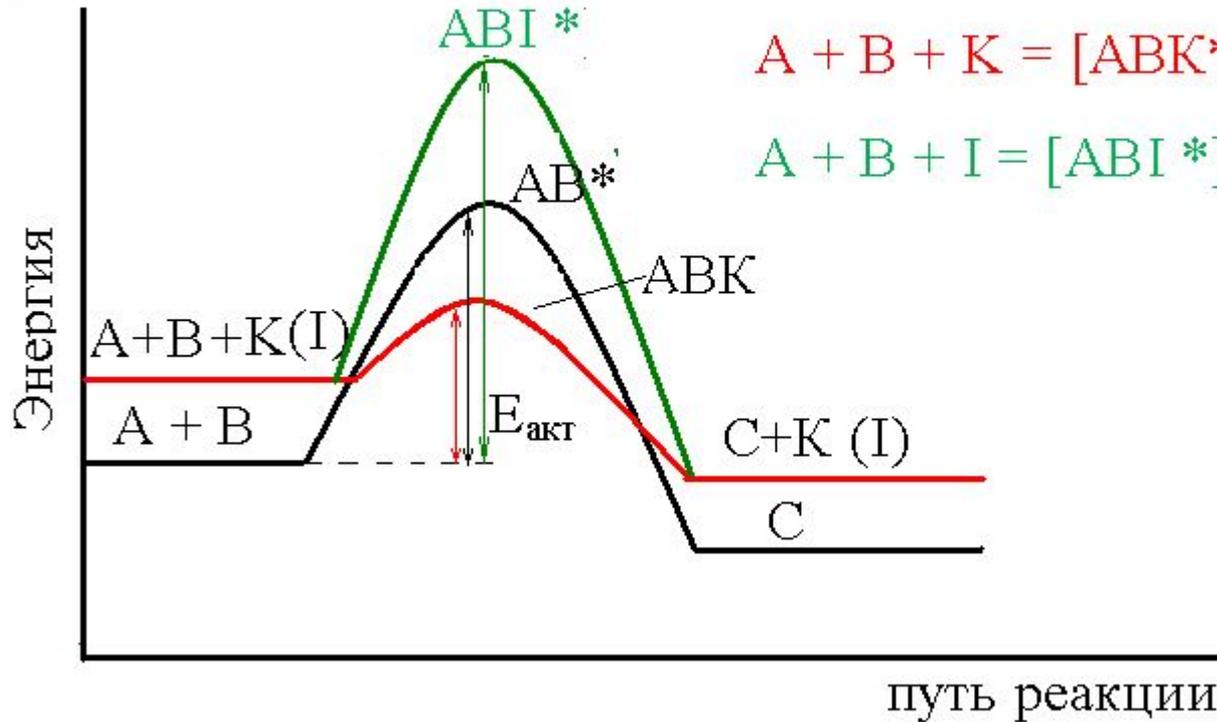
Чем выше степень дисперсности вещества, тем больше площадь его поверхности, тем выше скорость химической реакции

Влияние специфических добавок

Катализатор (Kat) – вещество, которое ускоряет химический процесс, участвуя в нем на этапе образования промежуточных веществ

Ингибитор (Ing) – вещество, которое замедляет химический процесс, участвуя в нем на этапе образования промежуточных веществ

Механизм действия



Механизм влияния специфических добавок на скорость химической реакции

определяется изменением энергии активации (это энергия необходимая для образования переходного комплекса)

Катализатор уменьшает энергию активации, ингибитор увеличивает.

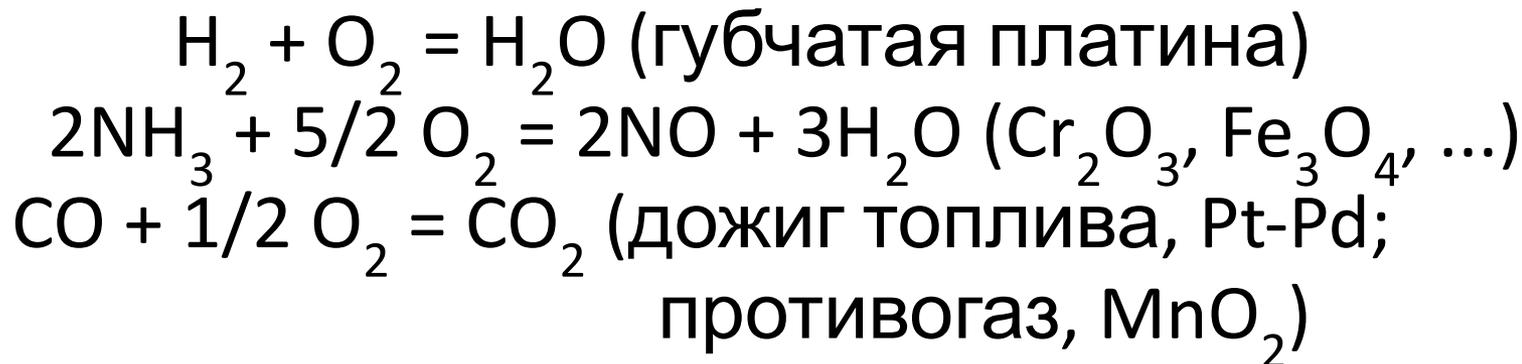
Типы катализаторов

- **Гомогенные** – реагенты и катализатор находятся в одной фазе.
- **Гетерогенные** – реагенты и катализатор находятся в разных фазах. Реакция происходит на поверхности катализатора.
- **Ферментативные** – роль катализатора играет белок.
- **Автокатализ** – роль катализатора играет продукт реакции.

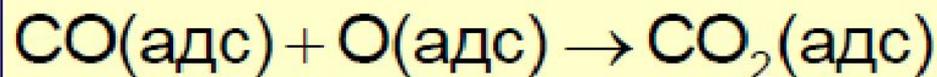
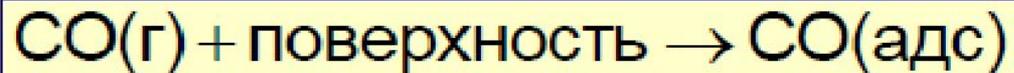
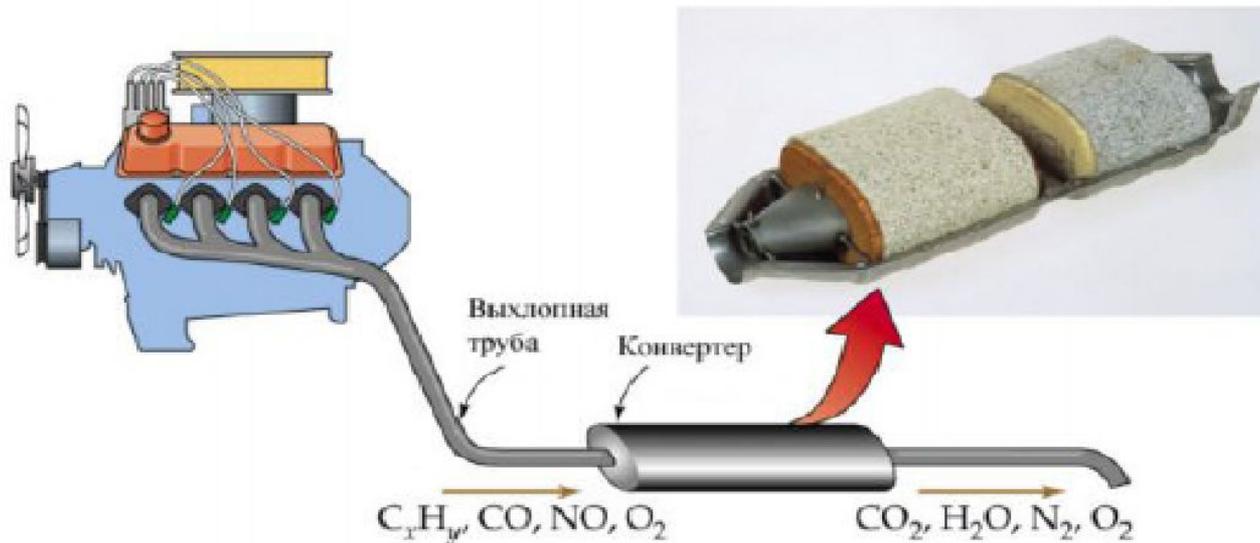
Гетерогенный катализ

- ✓ активные центры (группы атомов, метастабильные участки, дефекты, аморфные образования)
- ✓ специфичность
- ✓ катализатор составляет самостоятельную фазу

(.. и существует граница раздела):



ДОЖИГ ТОПЛИВА



Влияние специфических добавок

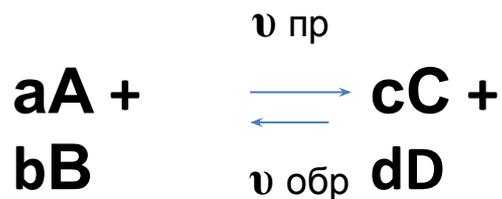
Вещества, не являющиеся катализаторами, но увеличивающие каталитическую активность называются **промоторами**

Вещества, не являющиеся катализаторами, но снижающие каталитическую активность называются **каталитическими ядами**

Равновесие



Химическое равновесие



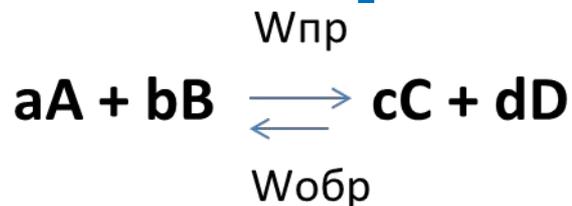
Химическое равновесие – такое состояние системы, при котором скорость протекания прямой реакции

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$$

равна скорости протекания обратной

Равновесие называют **гомогенным**, если все реагирующие вещества находятся в одной фазе и **гетерогенным**, если они распределены по нескольким фазам.

Константа равновесия



$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}, \quad \text{где в } [] \text{ приведены концентрации веществ}$$

1) БЕЗРАЗМЕРНЫ

2) НЕ ЗАВИСЯТ от:

- а) исходного состава смеси
- б) присутствия катализатора

3) ЗАВИСЯТ от:

- а) температуры (всегда)
- б) давления (кроме идеальных газов)
- в) растворителя

4) ЗНАЧЕНИЕ константы зависит от выбора стандартного состояния

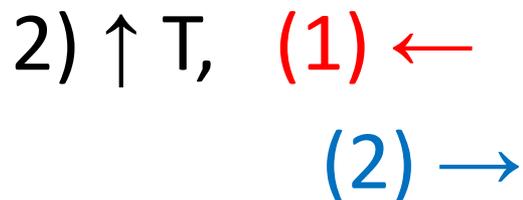
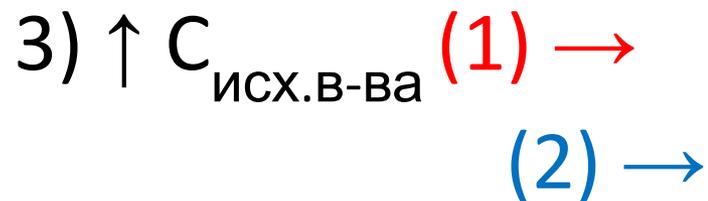
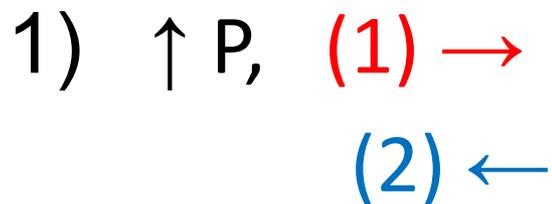
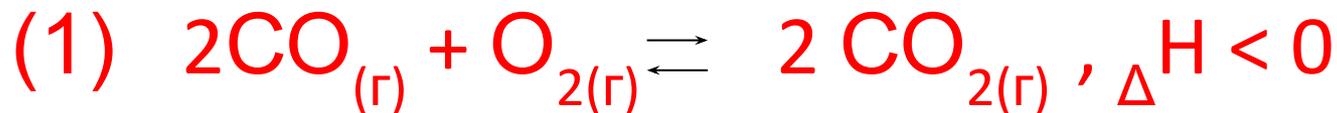
Принцип сдвига химического равновесия

Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо воздействие из вне, то равновесие сместится в сторону уменьшения этого воздействия



Анри Луи Ле Шателье
французский физик и
ХИМИК

Факторы, влияющие на равновесие



Факторы, влияющие на равновесие

- 1 **Увеличение давления**, смещает химическое равновесие в сторону меньшего числа молей газообразных веществ;
- 2 **Повышение температуры** способствует протеканию эндотермического процесса, сопровождающегося поглощением тепла;
- 3 **Увеличение концентрации исходных веществ** приводит к смещению химического равновесия в сторону образования продуктов реакции

Список литературы

1. Глинка, Н.Л. Общая химия : учеб. пособие для вузов / Н.Л. Глинка; под ред. А. И. Ермакова. – 30-е изд., испр. – М.: Интеграл-Пресс, 2007. – 728 с. – Библиогр.: с. 704-705. – Предм. указ.: с. 706-727. – ISBN 5-89602-017-1.
2. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии : учеб. пособие для вузов / Н.Л. Глинка. М: Химия, 2006. -240 с. . – ISBN 5-89602-015-5
3. Коровин, Н.В. Общая химия : учеб. для вузов / Н.В. Коровин. – 7-е изд. испр. – М.: Высш. шк., 2006. – 557 с. – (Победитель конкурса учебников). – Прил.: с. 535-545. – Библиогр.: с. 546. – Предм. указ.: с. 547-557. – ISBN 5-06-004403-3.
4. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия : Учеб. для вузов / Н.С. Ахметов. – 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1998. –743 с., ил. – Библиогр.: с. 727. – Предм. указ.: с. 728-736. – ISBN 5-06-003363-5.