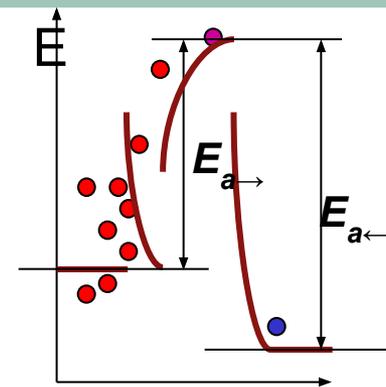


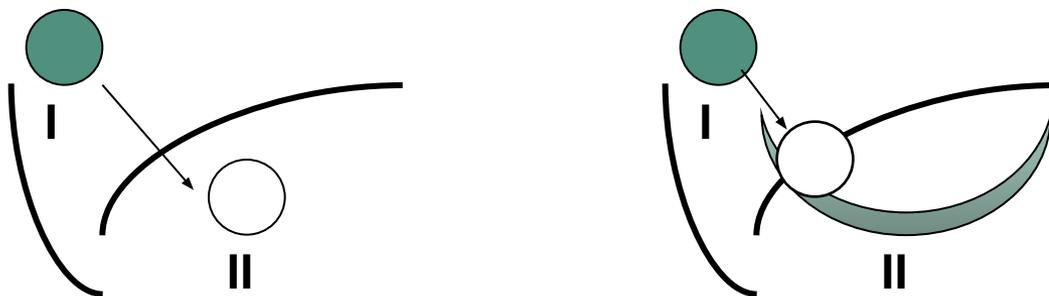
Тема 6. Элементы химической кинетики



6.1. Предмет химической кинетики

Химическая кинетика – раздел химии, изучающий закономерности протекания химических процессов во времени

- **Основное понятие химической кинетики – скорость химической реакции.**



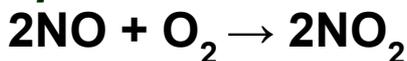
Химическая кинетика дает ключ к управлению процессами

7.2. Типы химических реакций

I.

Элементарные реакции
(одностадийные, простые)

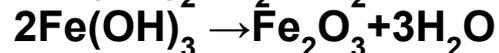
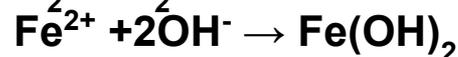
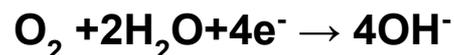
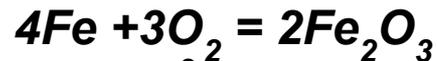
протекают в одну стадию:



Уравнение таких реакций отражает механизм их протекания.

В природе насчитывается 4-6 элементарных реакций.

Сложные реакции
протекают в несколько стадий:

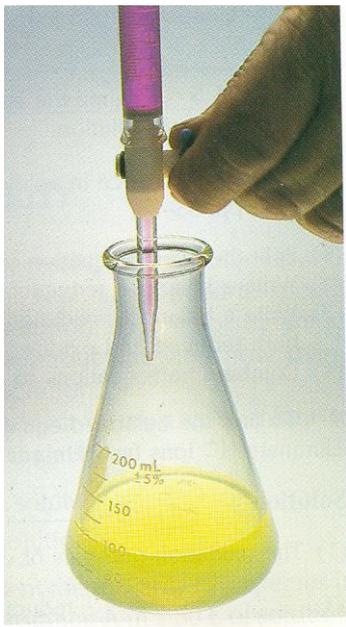
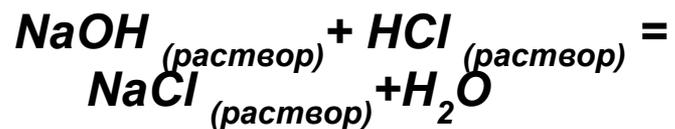


Уравнение таких реакций представляет собой суммарный результат нескольких элементарных процессов и не отражает их реальных механизмов.

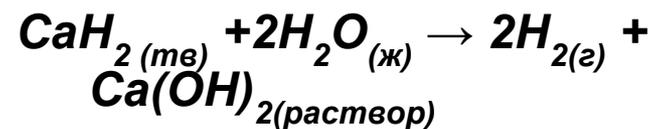
Большинство химических процессов в природе - сложные реакции

II

- Гомоенные реакции – протекают в объеме одной фазы:

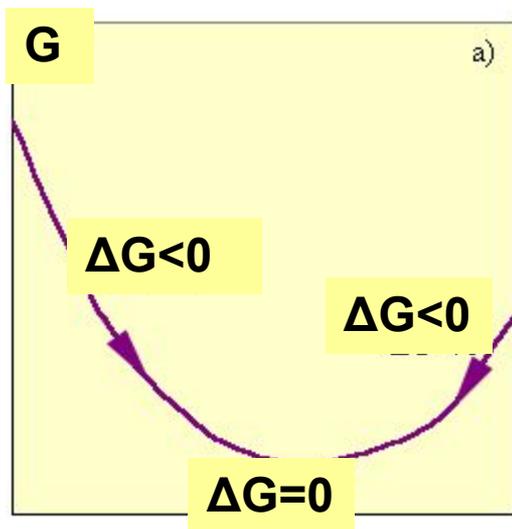


- Гетерогенные реакции – протекают на границе раздела фаз:



III

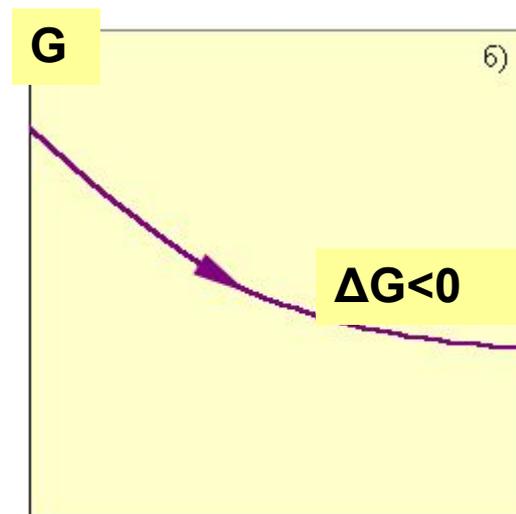
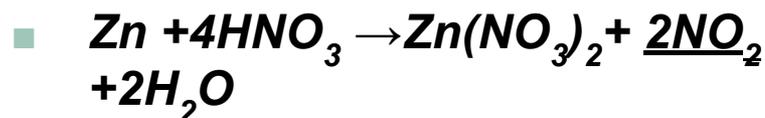
- Обратимые реакции – протекают не до конца, не одно из реагирующих веществ не расходуется полностью:



Исходные
вещества

Продукты
реакции

- Необратимые реакции – протекают до конца, до полного израсходования хотя бы одного из реагирующих веществ:



Исходные
вещества

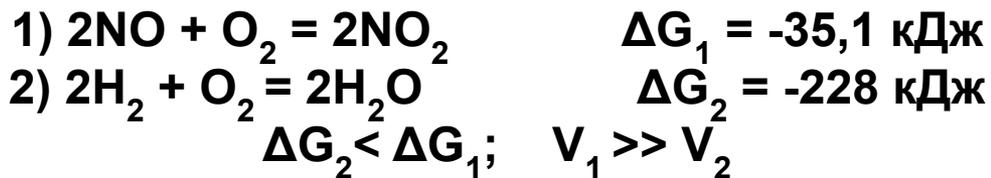
Продукты
реакции

6.3. Скорость химической реакции

- **Скорость химической реакции** – это число элементарных актов взаимодействия между молекулами реагирующих веществ, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенной реакции) или на единице площади (для гетерогенных реакций).
- Для гомогенной реакции: Для гетерогенной реакции

$$V = \pm \frac{dv_i}{d\tau V} = \pm \frac{dC_i}{d\tau}$$

$$V = \pm \frac{dv_i}{d\tau S}$$



6.4. Факторы, влияющие на скорость химических реакций. Закон действующих масс.

- Опыт:



- Вывод:

- *Чем выше концентрация исходного вещества ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), тем раньше появляется осадок серы, то есть тем выше скорость химической реакции.*

Закон действующих масс *(П.Вааге, К.М.Гульдбергг, 1864-67 г.)*

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.



$$V = k[A]^a[B]^b$$

V – скорость химической реакции,

k – константа скорости химической реакции

$[A]$, $[B]$ – молярные концентрации веществ A и B

соответственно

В приведенном виде закон действующих масс справедлив лишь для гомогенных процессов

Если реагирующее вещество – твердое, то его концентрацию принимают за единицу:



$$V = k[A]^a$$

Закон действующих масс безусловно выполняется только для элементарных химических реакций, протекающих в одну стадию. В других случаях фактическая и вычисленная по закону действующих масс скорости совпадают редко.

6.5. Влияние температуры на скорость химической реакции

Опыт:



Вывод:

*Чем выше температура, при которой протекает реакция, тем раньше появляется осадок серы, то есть тем **выше скорость химической реакции.***

Правило Вант-Гоффа

(1884 г.)



1852-1911

При повышении температуры на каждые десять градусов скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза.

$$\frac{V_{t+10}}{V_t} = \gamma$$

V_t – скорость химической реакции при температуре t ;

V_{t+10} - скорость химической реакции при температуре $t+10$;

γ – коэффициент Вант-Гоффа, $\gamma = 2-4$

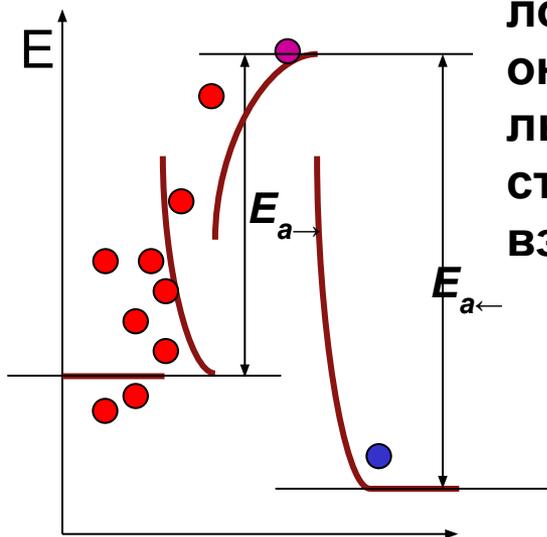


1859-1927

Уравнение Аррениуса (1889 г.)

Молекулы, вступающие в реакцию при столкновении, называются **активными**.

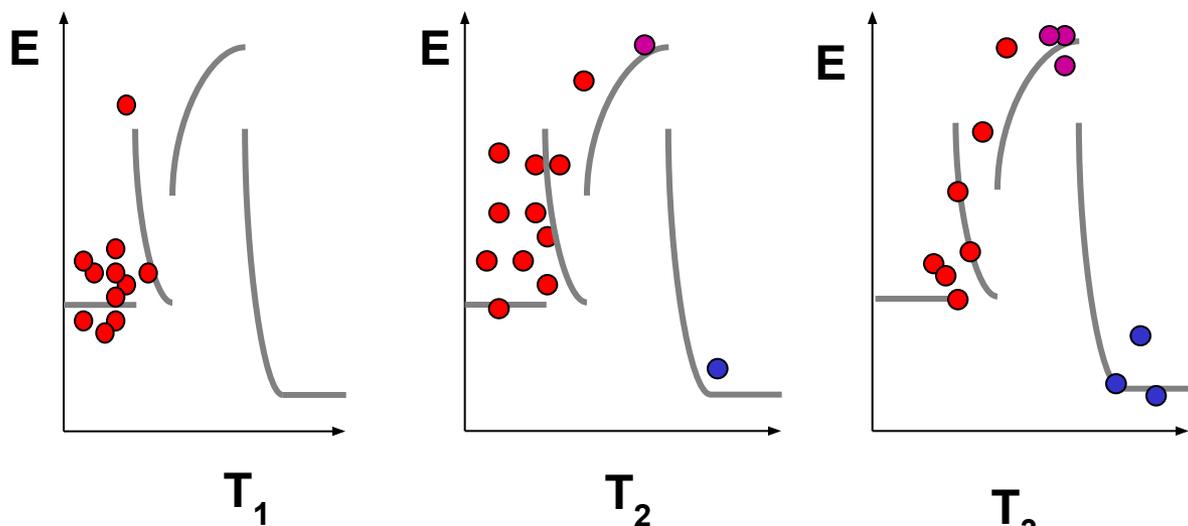
Энергия активации – это та минимальная, избыточная (по сравнению со средней), энергия теплового движения некоторых молекул в реакционной смеси, которой должны обладать молекулы в реакционной смеси, благодаря которой при столкновении молекул возможно химическое взаимодействие.



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

k – константа скорости химической реакции; A – коэффициент; e – основание натурального логарифма; E_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная; T – температура

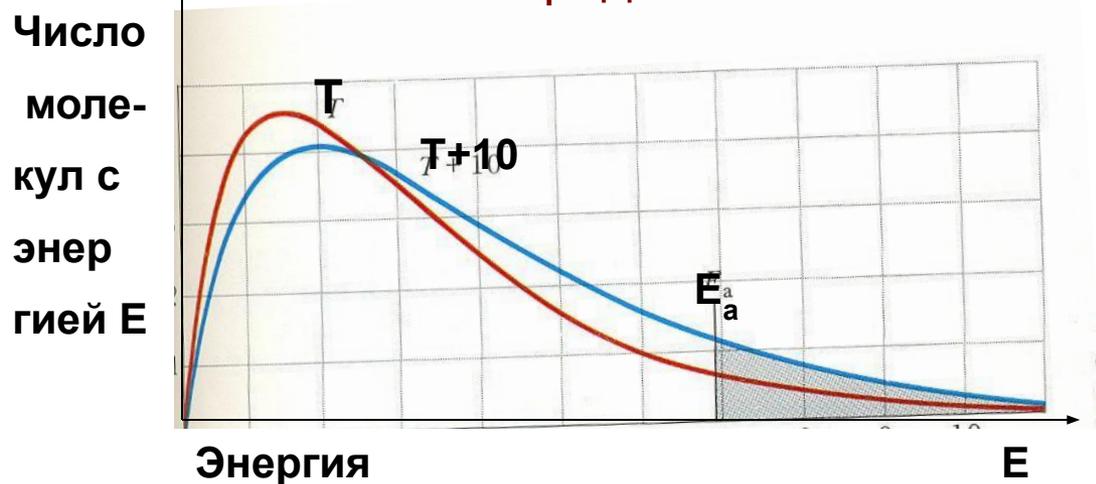
При постоянной температуре чем выше энергия активации, тем меньше скорость химической реакции.



- - исходные вещества
- - промежуточные продукты
- - продукты реакции

$$T_1 < T_2 < T_3$$

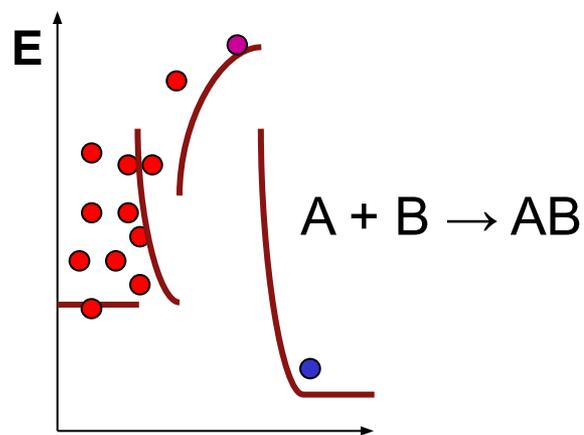
Распределение Максвелла



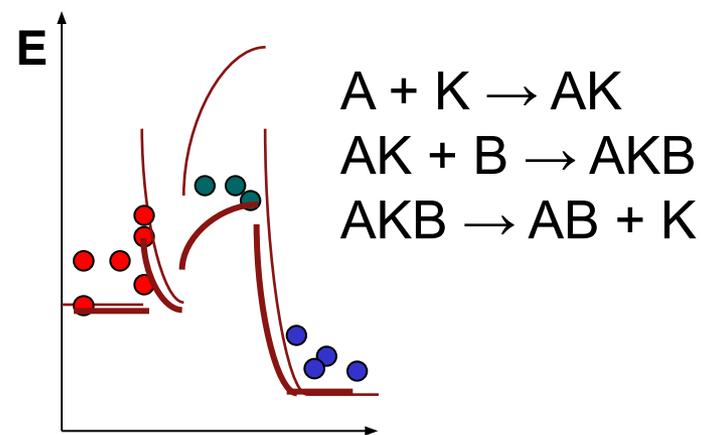
С повышением температуры увеличивается количество активных молекул, вследствие чего скорость реакции возрастает

6.6. Представление о катализе

- **Вещество, которое увеличивает скорость реакции, оставаясь по окончании реакции химически неизменным, называется *катализатором*.**



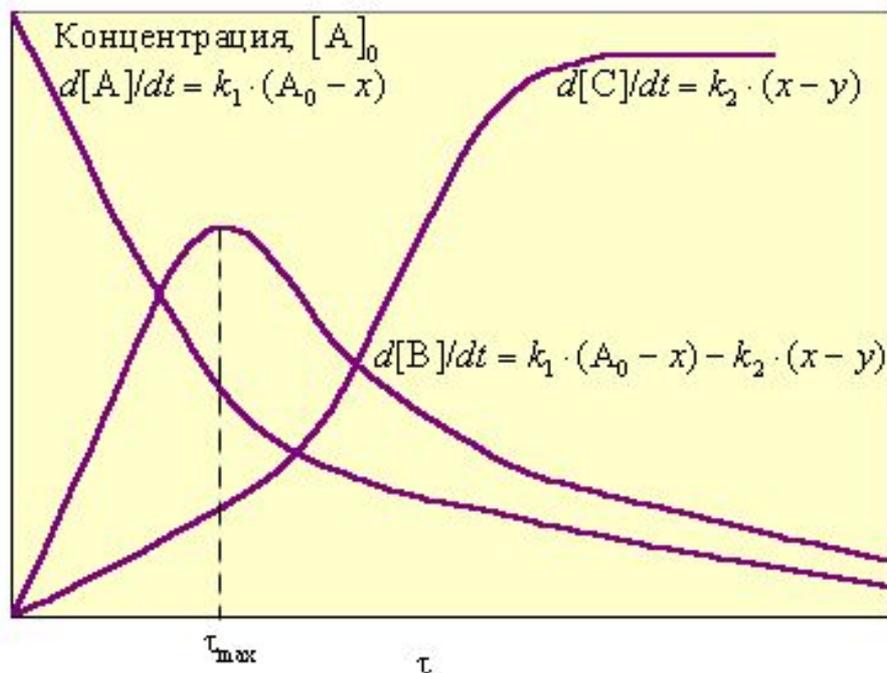
Без катализатора



С катализатором

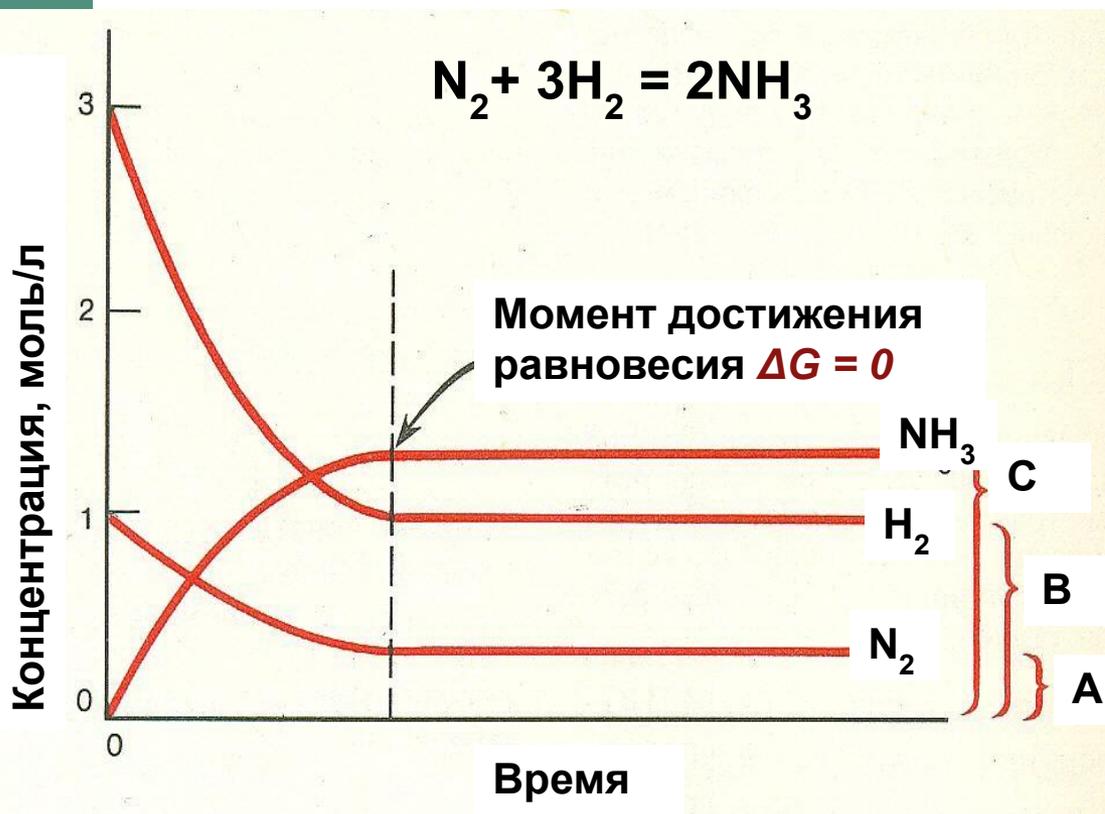
Принцип действия катализатора состоит в снижении энергии активации процесса.

6.7. Представление о лимитирующей стадии химического процесса.



При $k_1 \gg k_2$ все исходное вещество может превратиться в промежуточный продукт В, прежде чем начнется вторая реакция. Скорость всей реакции определяется второй стадией. При $k_1 \ll k_2$ концентрация промежуточного продукта мала, поскольку он не успевает накапливаться; эта стадия определяет скорость реакции в целом. Таким образом, **скорость определяется самой медленной стадией (принцип лимитирующей стадии)**.

6.8. Кинетические особенности состояния равновесия



$V_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} [A][B]$

$V_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} [C]$

К моменту равновесия:

$\Delta G = 0$

прямая и обратная реакции становятся равновероятными

$V_{\rightarrow} = V_{\leftarrow}$

Количество образовавшихся молекул продуктов реакции равно количеству распавшихся молекул конечных продуктов.

Концентрации всех участников реакции остаются неизменными и называются **равновесными**.

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакции в состоянии равновесия при фиксированной температуре есть величина постоянная и называется она **константой равновесия**

- $aA + bB + \dots \rightleftharpoons cC + dD + \dots$
- $V_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} [A]^a [B]^b \dots; V_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} [C]^c [D]^d \dots;$
- При $\Delta G = 0$ $V_{\rightarrow} = V_{\leftarrow}$
- $k_{\rightarrow} [A]^a [B]^b \dots = k_{\leftarrow} [C]^c [D]^d \dots$

Разделим правую и левую части уравнения на k_{\rightarrow} и на $[A]^a [B]^b \dots$. Получим:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

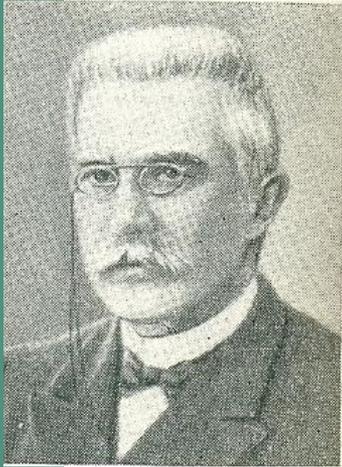
Концентрации твердых веществ принимают за 1

В выражение константы равновесия входят значения **равновесных концентраций участников реакции**

Константы равновесия некоторых реакций

Уравнение реакции	Выражение для константы равновесия	Значение константы равновесия при 25°C
$2NO \rightleftharpoons N_2O_2$	$K_p = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2}$	1,15
$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	$K_p = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$	$6 \cdot 10^{-8}$
$AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$	$K_p = [Ag^+][I^-]$	10^{-16}

Принцип Ле Шателье (1884 г.)



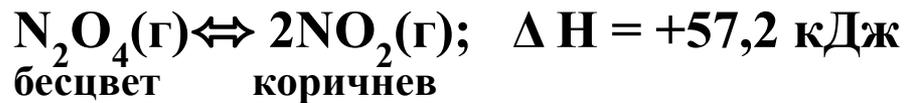
1850-1936

Опыт:

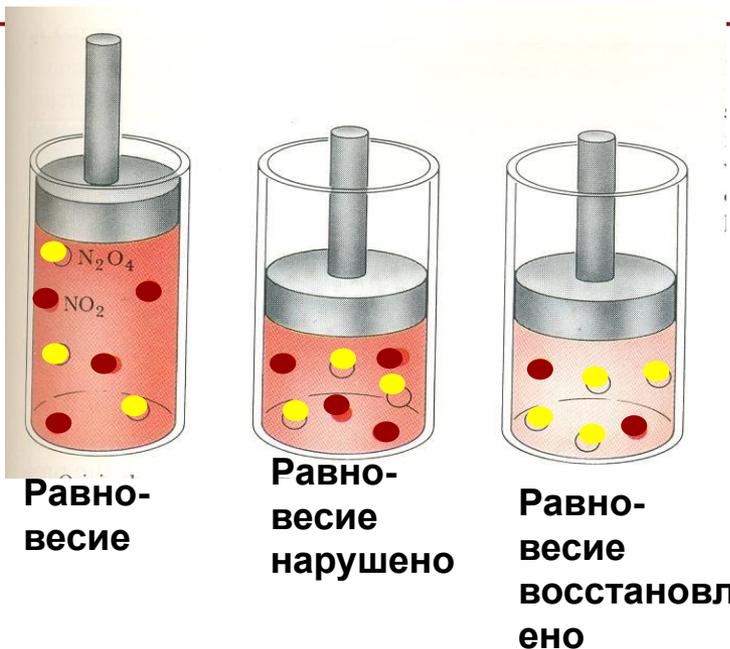


Вывод: добавление ^{Оранжевый} в реакционную смесь исходных веществ смещает равновесие в сторону продуктов реакции, а добавление ^{Кроваво-красный} продуктов реакции – в сторону исходных веществ.

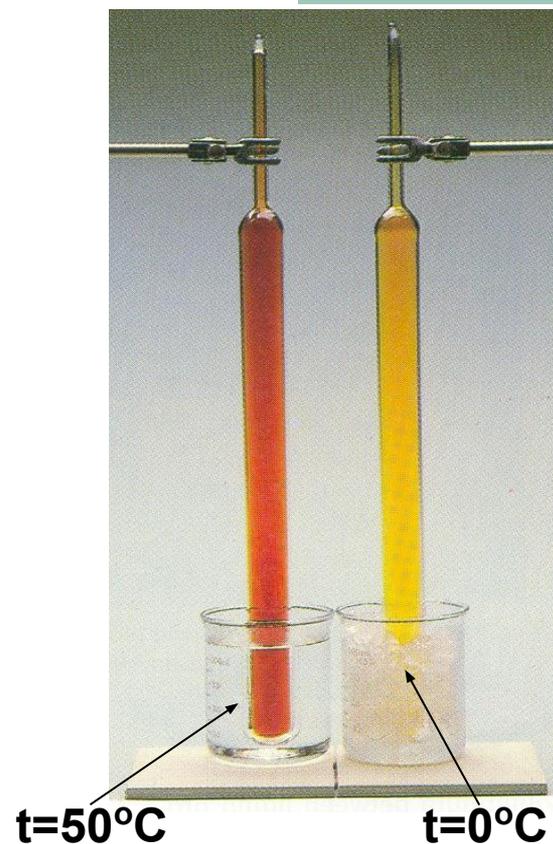
Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то в системе усилится то из направлений, которое противодействует внешнему воздействию.



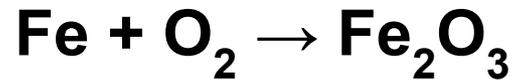
$$K_p = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$



[N ₂ O ₄]		→
[NO ₂]		←
t		→
P		←



Практическое использование принципа Ле Шателье



Оксиды, попавшие в металл шва, сильно снижают механические свойства сварного соединения. Для смещения равновесия реакции влево сварку ведут в атмосфере инертного газа (аргоно-дуговая сварка). При этом аргон вытесняет кислород из реакционной зоны, снижая его парциальное давление.