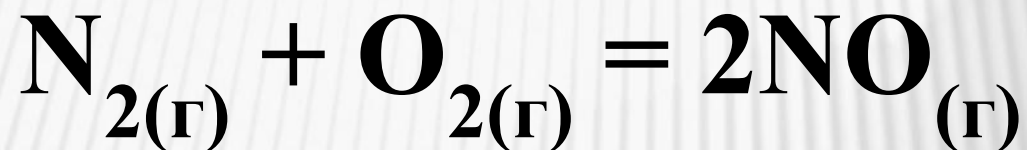
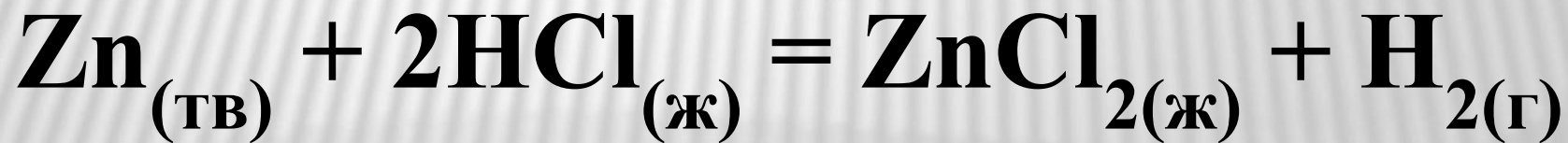


Скорость химических реакций

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

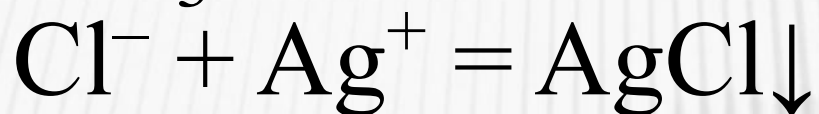
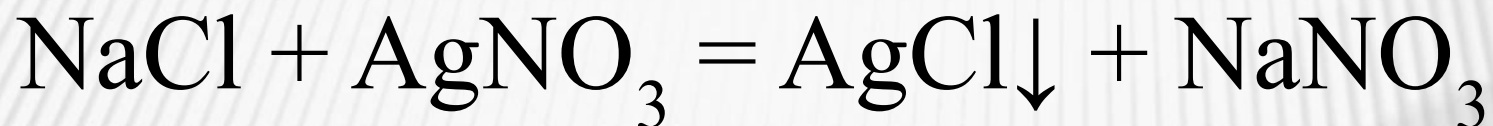
$$\Delta c < 0$$

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

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ:

- природа реагирующих веществ,
- их концентрации,
- характер реакции (гомогенная или гетерогенная реакции),
- давление (для реакций протекающих в газовой среде),
- температура,
- облучение,
- катализаторы,
- площадь поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций),
- перемешивание.

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)



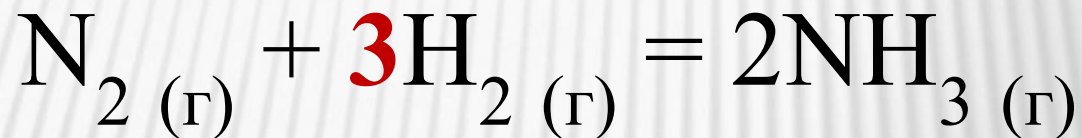
$$V = k[A]^n[B]^m$$

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

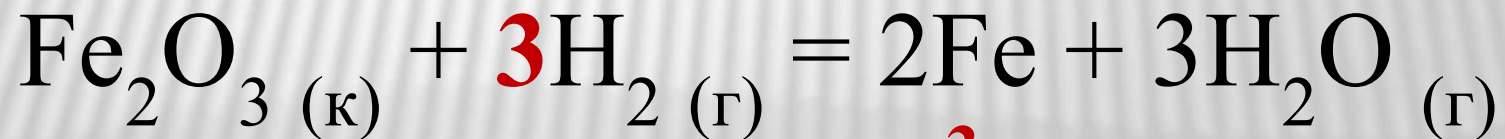
Если $[A] = [B] = 1$ моль/л, то $k = V$

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.

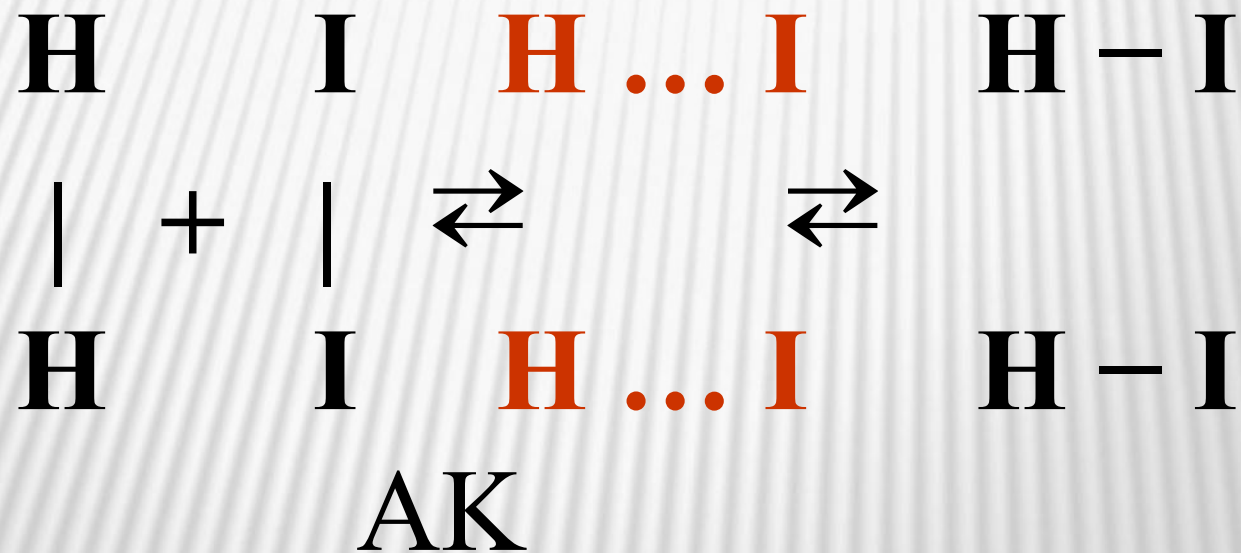
Пример.

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

Решение:

$$\frac{V_{t2}}{V_{t1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = 3^{\frac{40 - 10}{10}} = 27$$

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;

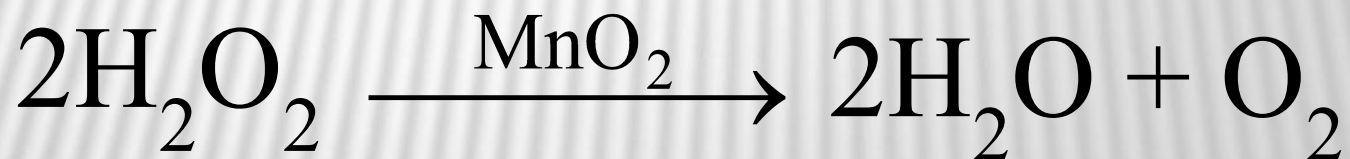
E_a — энергия активации;

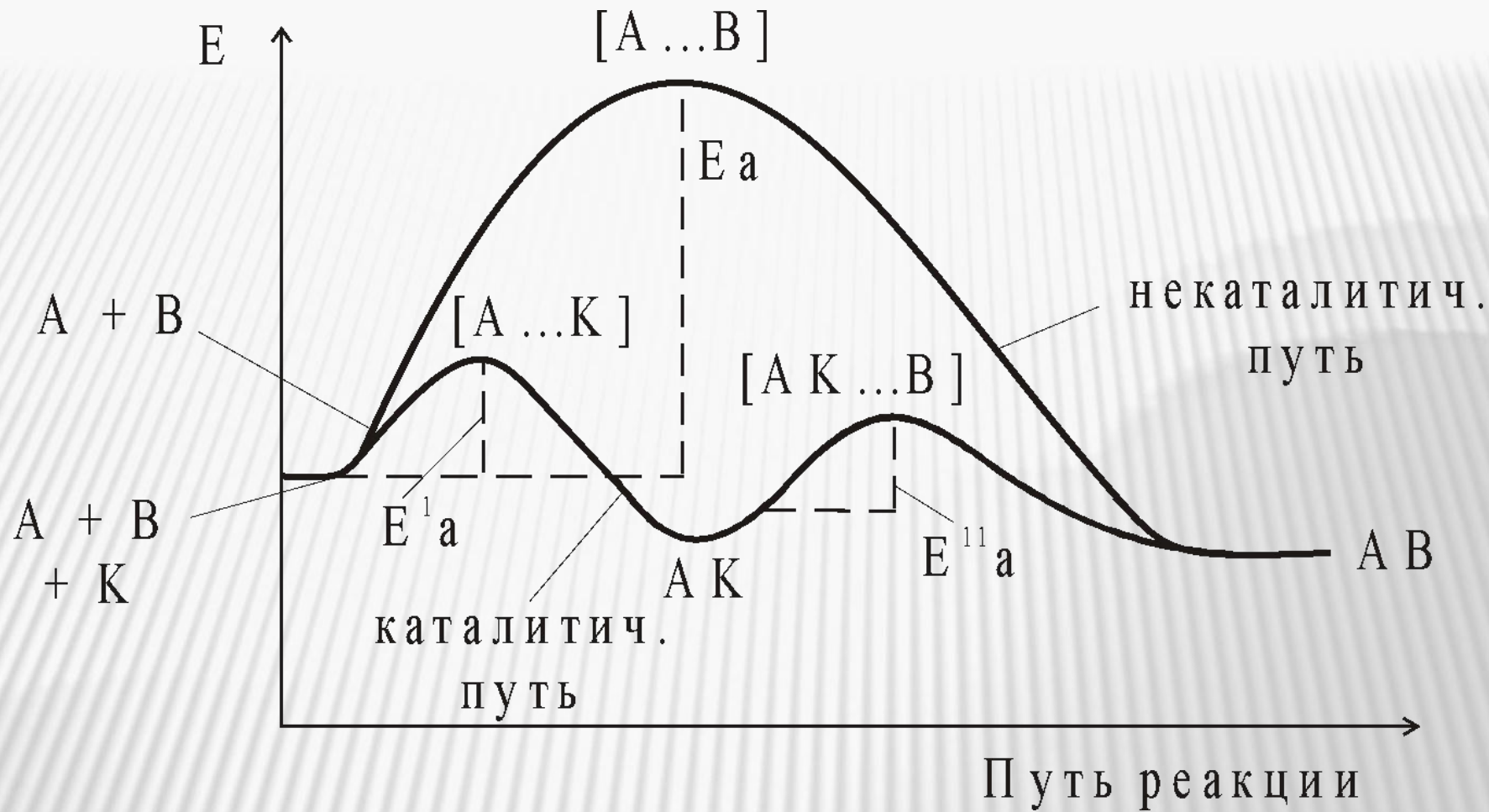
R — универсальная газовая постоянная.

Влияние катализатора на скорость химической реакции

гомогенный катализ

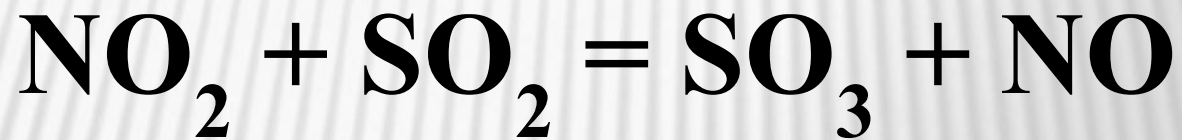
гетерогенный катализ





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

Пример.



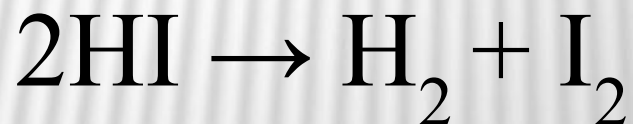
Механизм химических реакций

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

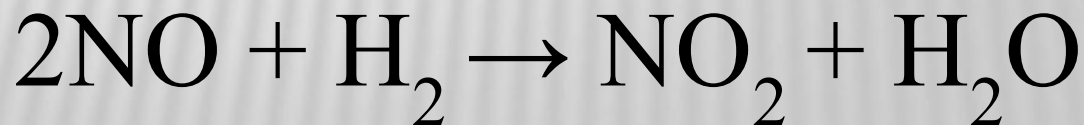
Одномолекулярная
(мономолекулярная)



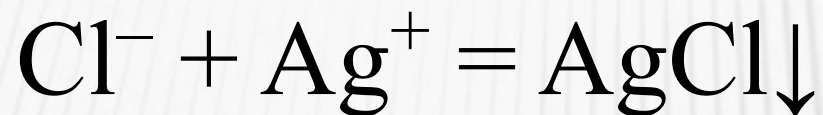
Двухмолекулярная (бимолекулярная)



Трехмолекулярная (тримолекулярная)

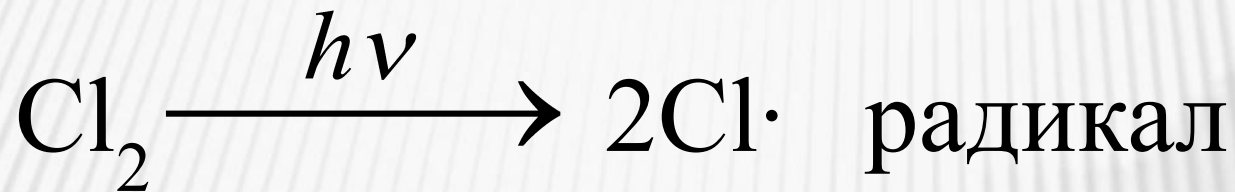
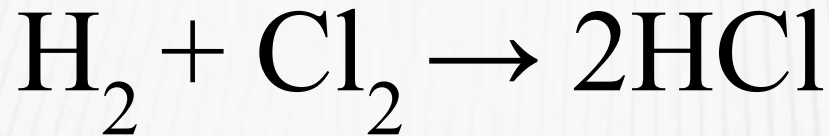


- ***ионные*** реакции



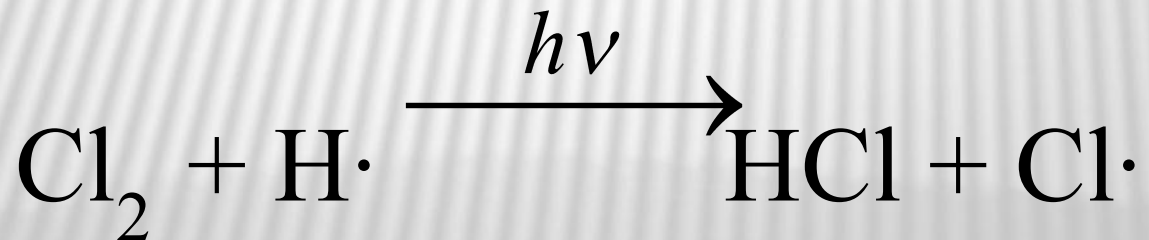
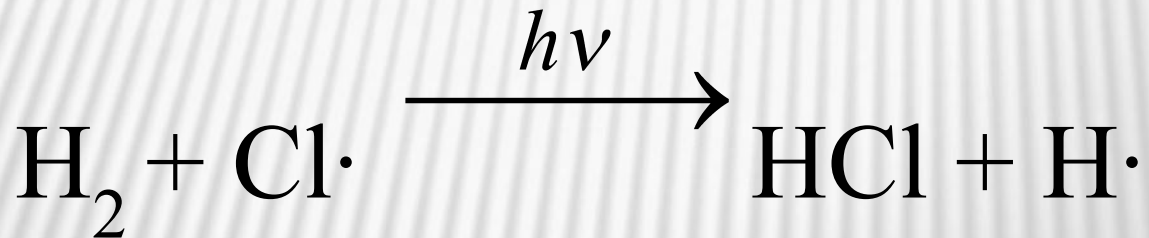
$$E_{\text{акт}} = 0 - 80 \text{ кДж/моль}$$

- **радикальные** (цепные) реакции



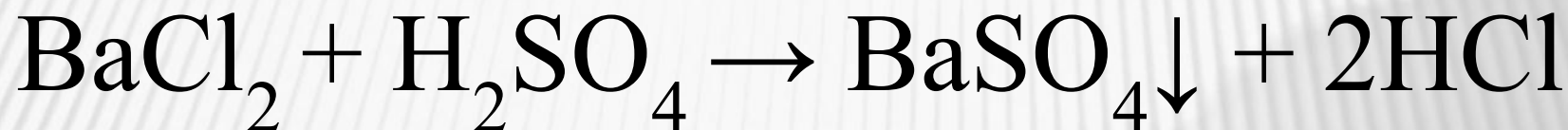
реагирует с водородом

1 квант света вызывает образование 100 тыс. молекул HCl

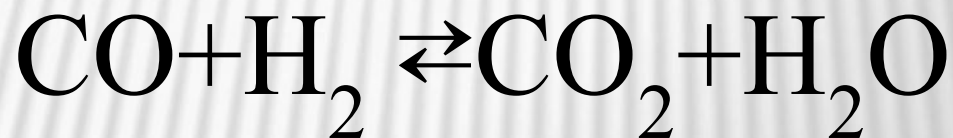


Химическое равновесие

Необратимые реакции

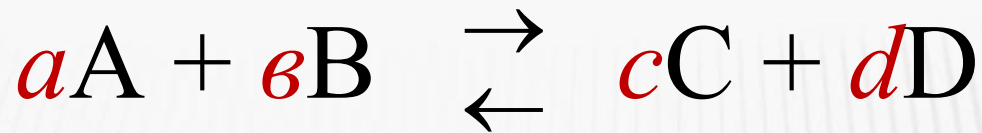


Обратимые реакции



→ прямая реакция

← обратная реакция



$$\xrightarrow{V} = \xrightarrow{k} [A]^a [B]^b$$

$$\xleftarrow{V} = \xleftarrow{k} [C]^c [D]^d$$

В условиях равновесия

(помнить, что $\Delta G=0$)

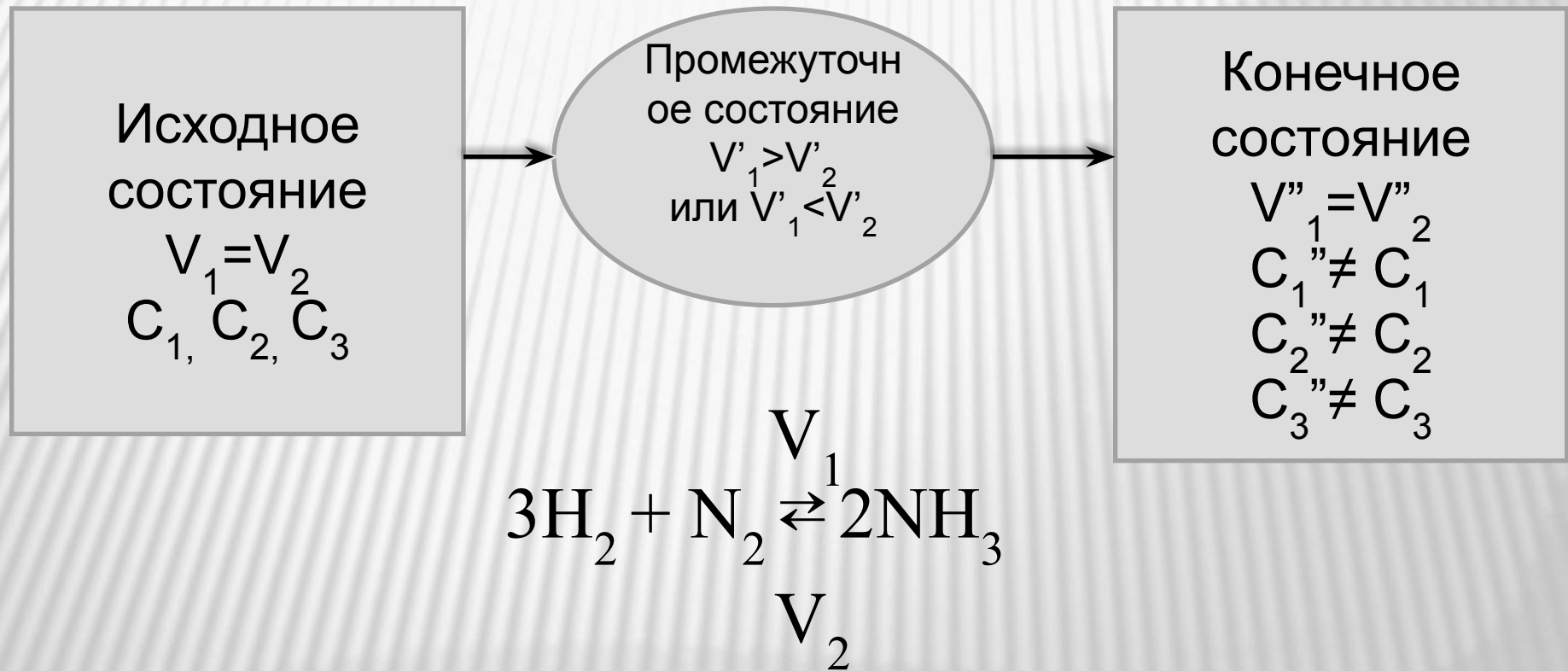
$$\xrightarrow{V} = \xleftarrow{V}$$

и

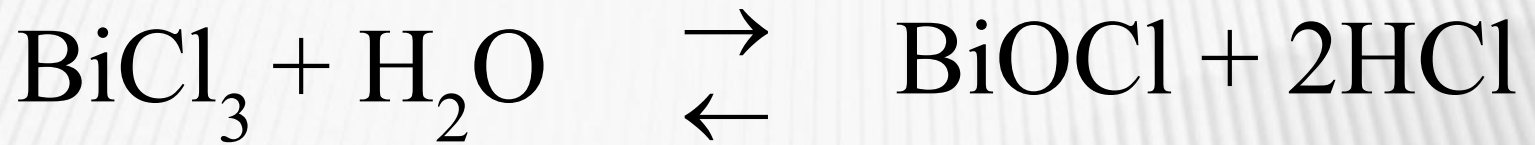
$$\xrightarrow{k} [A]^a [B]^b = \xleftarrow{k} [C]^c [D]^d$$

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

Принцип Ле Шателье-Брауна (1884)



Влияние концентрации



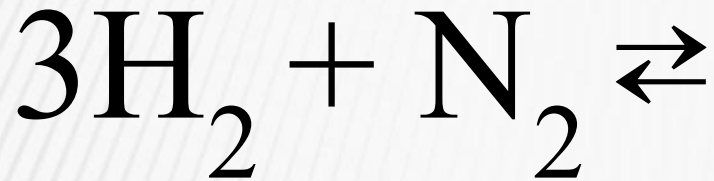
оксихлорид

висмута

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

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

Влияние температуры



$$\Delta H_{\text{r прям}} = -92 \text{ кДж/моль}$$

Прямая реакция экзотермическая

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

При $\uparrow t$ равновесие смещается $\leftarrow$

При $\downarrow t$ смещение равновесия $\rightarrow$

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

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 $\leftarrow$



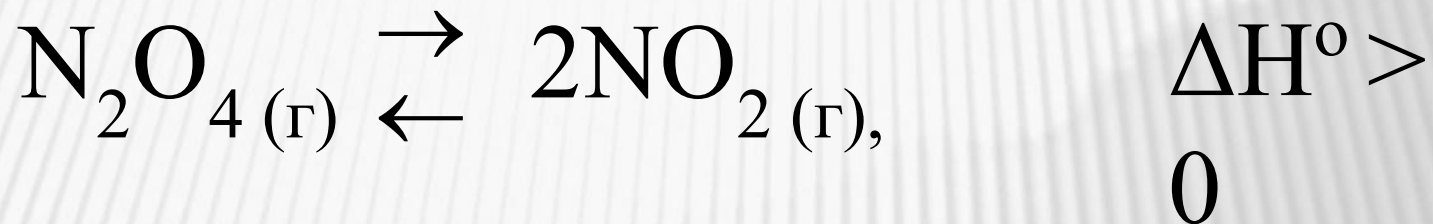
↑ P

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

P
 равновесие смещается →

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.