

Химическая кинетика и равновесие в гомогенных системах

План

1. *Скорость химических реакций. Гомогенные и гетерогенные системы.*
2. *Факторы, влияющие на скорость химических реакций. Закон действующих масс. Правило Вант-Гоффа.*
3. *Понятие катализатора и катализа. Теории катализа.*
4. *Обратимые и необратимые химические реакции. Химическое равновесие.*
5. *Константа равновесия и ее физический смысл. Принцип Ле-Шателье.*

Химической кинетикой называют учение о скорости химических реакций и зависимости ее от различных условий – природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, присутствия катализаторов и др.

- **Под скоростью реакции** понимают изменение концентрации реагирующих веществ или продуктов реакции в единицу времени.
- Различают **гомогенные реакции** (протекающие в гомогенных системах) и **гетерогенные** реакции (протекающие в гетерогенных системах).

Скоростью гетерогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на единице поверхности фазы.

$$v_{\text{гет}} = \frac{\Delta v}{S \Delta t}, \quad \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \cdot \text{С}}$$

Δv - количество вещества, моль

Δt - промежуток времени, с

S - площадь поверхности, м²

Скоростью гомогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы.

$$v_{\text{гом}} = \frac{\Delta c}{\Delta t}, \quad \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}$$

Δc - изменение концентрации, $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$

Δt - промежуток времени, с

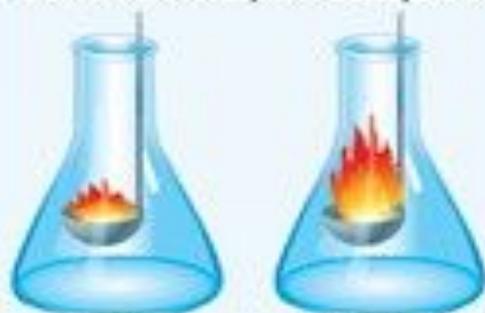


СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

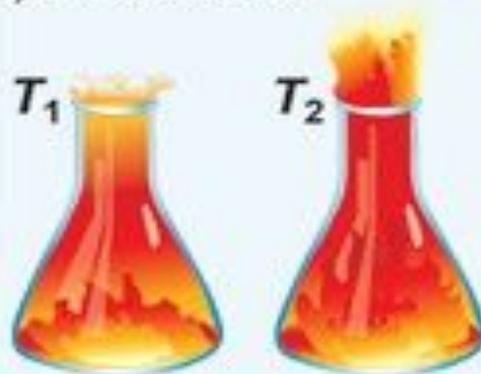
Скорость реакции зависит от:

1) КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ



ВОЗДУХ (21% O₂) КИСЛОРОД (100% O₂)

2) ТЕМПЕРАТУРЫ



$T_1 < T_2$

3) ПРИСУТСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРА



К условиям, влияющим на скорость химической реакции, относятся :

- концентрация** реагирующих веществ;
- температура**;
- **катализаторы**.

Влияние концентрации.

Скорость гомогенной реакции, протекающей при постоянной температуре, прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

$$u = k [A][B]$$

- где **[A]** и **[B]** - концентрации веществ А и В;
- **k** – коэффициент пропорциональности, константа скорости реакции.
- В общем виде скорость реакции **mA+nB = yAB** выразится формулой:

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

Влияние температуры

- Согласно правилу Вант-Гоффа, при повышении температуры на каждые 10°C скорость реакции увеличивается в 2-4 раза.

ПРАВИЛО ВАНТ - ГОФФА

$$v = v_0 \cdot \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}, \text{ где}$$

v - скорость реакции при t_2

v_0 начальная скорость реакции при t_1

γ - коэффициент скорости р-ции

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение могло привести к образованию нового вещества, называется **энергией активации** данной реакции.

Уравнение Аррениуса

$$k = ZPe^{-E_a/(RT)}$$

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

T - температура, К;

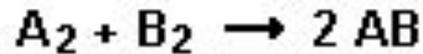
P - стерический множитель;

e – основание натурального логарифма;

Z – число столкновений молекул в секунду в единице объема.

Энергия активации

Энергетическая диаграмма реакции



Энергия активации E_a равна разности энергий переходного и исходного состояний:
 $E_a = E_{\text{перех.сост.}} - E_{\text{исх.сост.}}$

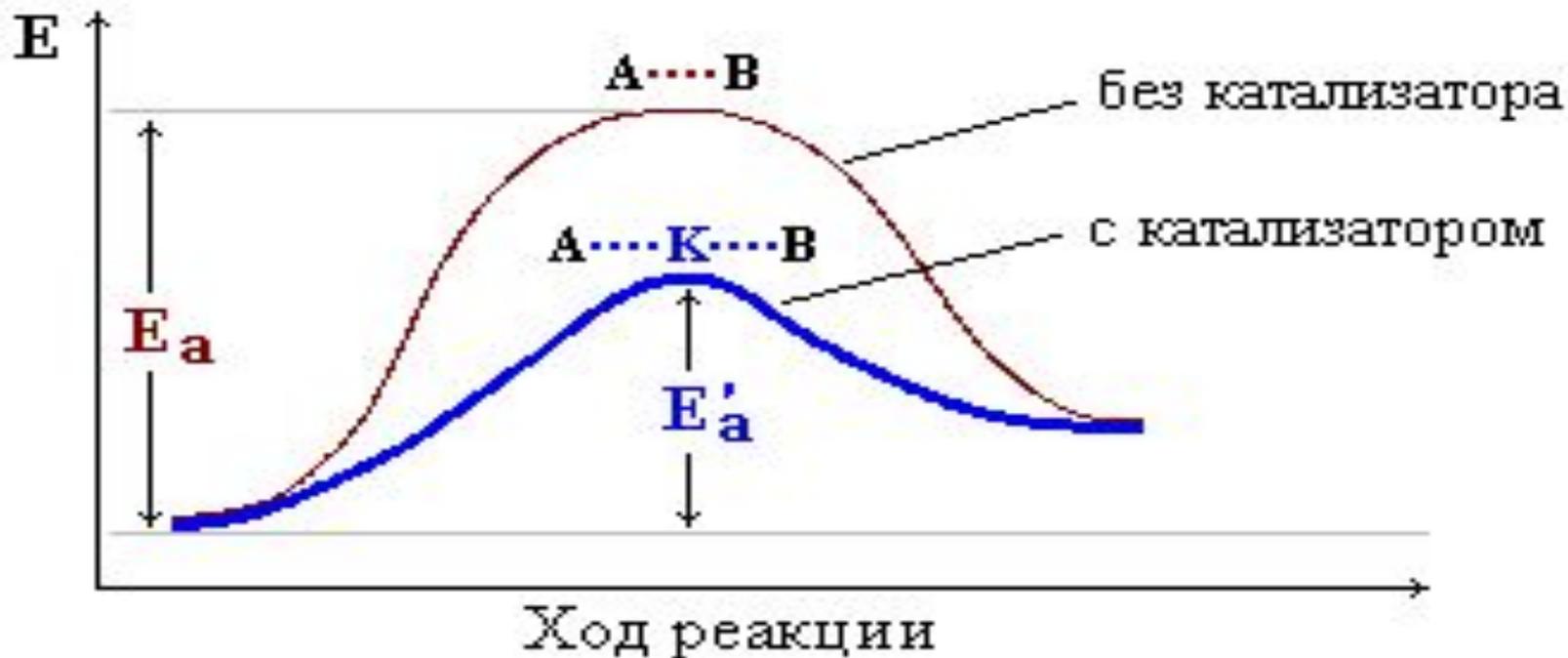
Влияние катализатора

Катализаторы – вещества, которые могут активизировать реакцию или изменять ее скорость, но не изменяют саму реакцию, ее направление.

Механизм действия катализатора реакции



Влияние катализатора (К) на энергию активации (E_a) реакции $A+B \xrightarrow{K} AB$



$A \cdots K \cdots B$ - каталитический комплекс

Механизм действия катализаторов, ускоряющих реакцию, связан с тем, что они снижают энергию активации реакции за счет образования промежуточных соединений с реагирующими веществами (каталитических комплексов), обладающих меньшей энергией:

Селективность катализатора

Способность ускорять одну из возможных при данных условиях параллельных реакций. Благодаря этому можно, применяя различные катализаторы, из одних и тех же исходных веществ получать различные продукты:



Однако катализаторы не способны повлиять на состояние равновесия, т.е. увеличить выход продукта в обратимых реакциях. Катализатор при обратимой реакции ускоряет как прямую, так и обратную реакции, т.е. его введение приводит только к установлению равновесия за более короткий промежуток времени.

Ингибиторы

- Механизм действия ингибиторов аналогичен механизму действия катализаторов – они участвуют в промежуточных стадиях процесса. Следствием этого является снижение числа активных молекул реагента, обеспечивающих протекание реакции.
- Атомы тяжелых металлов, например, ртуть, в организме человека реагируют с молекулами белков, ингибируя тем самым многие жизненно важные химические процессы.

Сложные химические реакции

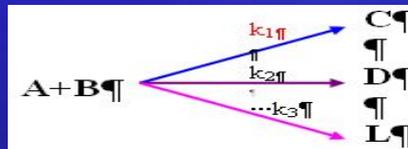


Виды сложных реакций

Обратимые – реакция идет в двух направлениях:

прямом и обратном $\text{NH}_4\text{CNO} \leftrightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (получение карбамида)

Параллельные - реакции если одно и то же вещество может реагировать по двум и более направлениям и при этом образуются различные продукты



Последовательные - реакции, протекающие таким образом, что вещества, образующиеся в результате одной стадии (т. е. продукты этой стадии или промежуточные продукты) затем расходуются в последующих стадиях. $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C} \rightarrow$

Сопряженные - реакции, протекающие по схеме:



Одна из реакций может протекать самостоятельно, а вторая возможна только при наличии первой

Цепные реакции

- **Цепные** – это реакции, состоящие из ряда последовательных стадий, когда активные частицы, образующиеся в результате каждой стадии, генерируют последующие стадии.



- Цепная реакция содержит три основных стадии:
 - – стадия зарождения цепи;
 - – стадия продолжения;
 - – стадия обрыва цепи.
- Продукт зарождения цепи – активная частица – реагирует с молекулой исходного вещества, образуя молекулу продукта реакции и регенерируя новую активную частицу. Образовавшийся радикал, в свою очередь, реагирует с исходной молекулой и т.д.

Химические реакции, которые при одних и тех же условиях могут идти в противоположных направлениях, называются **обратимыми**.

Вместо знака равенства в таких реакциях ставятся две противоположно направленные стрелки.

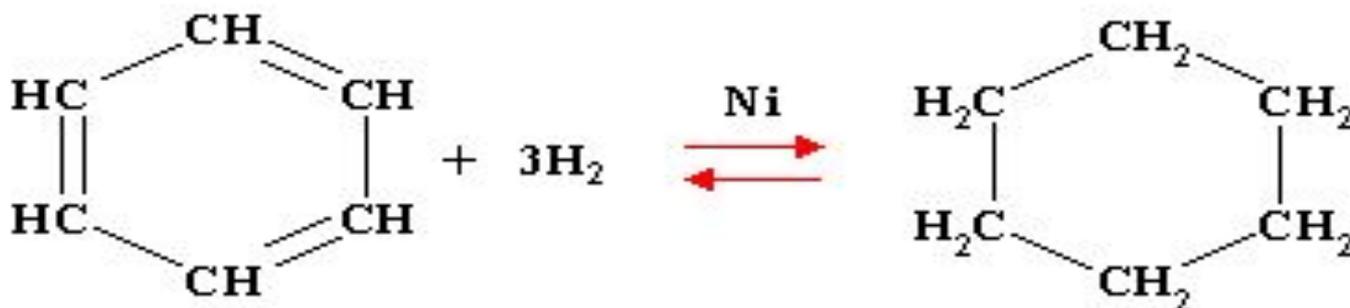
Реакции, протекающие слева направо – **прямые**, справа налево – **обратными**.

Необратимая реакция



Горение метана

Обратимая реакция



Бензол

Циклогексан

Состояние, в котором скорость обратной реакции становится равной скорости прямой реакции, называется **химическим равновесием**.

Динамический характер химического равновесия

Для обратимой химической реакции типа $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ выражения для скоростей прямой V_1 и обратной V_2 реакций имеют вид:

$$V_1 = k_1[A]^a[B]^b \quad \text{и} \quad V_2 = k_2[C]^c[D]^d,$$

где $[A], [B], [C], [D]$ - равновесные концентрации веществ А, В, С и D; k_1 и k_2 - коэффициенты пропорциональности, называемые **константами скоростей**.

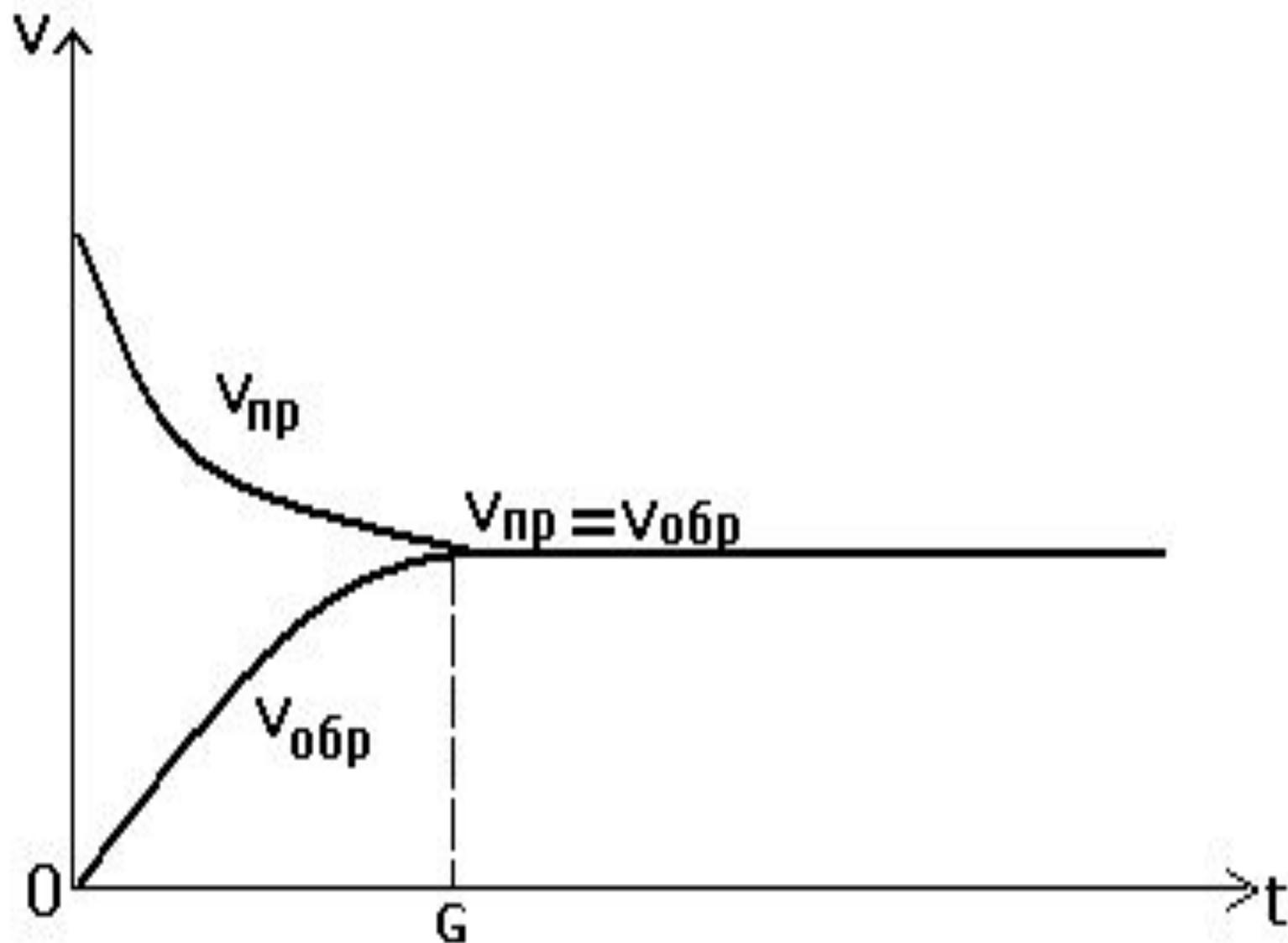
Из условия равновесия $V_1 = V_2$ следует:

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

Отсюда получаем выражение для константы равновесия K_p :

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

Чем выше величина K_p , тем больше в равновесной смеси продуктов прямой реакции.



Изменение во времени скорости прямой и обратной реакций до достижения состояния равновесия



Анри-Луи Ле Шателье
(1850—1936) — член
Парижской академии наук,
президент Французского
химического общества —
широко известен во всем мире
как первооткрыватель закона
смещения химических
равновесий, получившего
название «принципа Ле
Шателье». Он одним из
первых применил
термодинамику в химии.

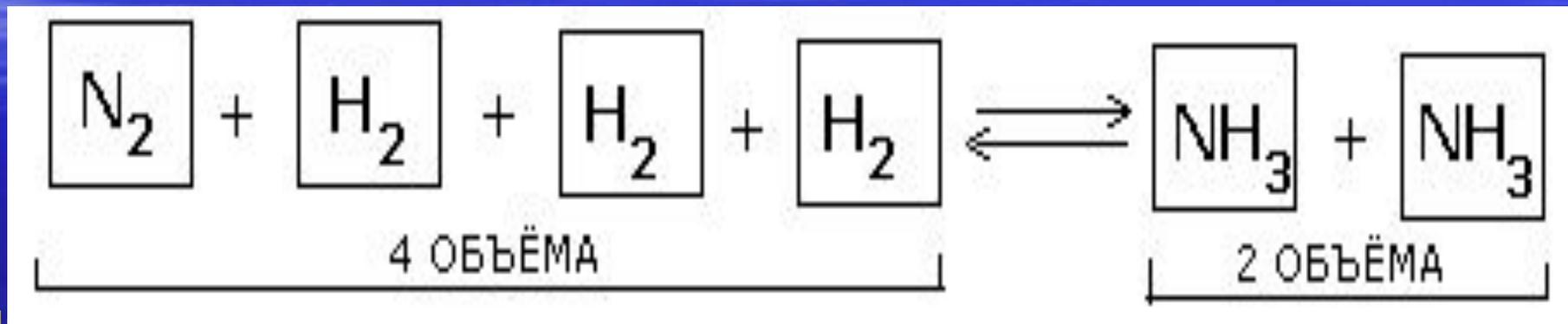
Принцип Ле Шателье

*Направление сдвига равновесия в общем виде определяется **принципом***

Ле Шателье:

- *Если находящаяся в равновесии система подвергается внешнему воздействию, то равновесие смещается в сторону ослабления этого воздействия или противодействия ему.*

■ **При повышении давления** равновесие сдвигается в направлении образования веществ (исходных или продуктов) с меньшим объемом;
при понижении давления равновесие сдвигается в направлении образования веществ с большим объемом



■ **При повышении температуры** химическое равновесие смещается в направлении эндотермической реакции, при понижении температуры - в направлении экзотермической реакции.

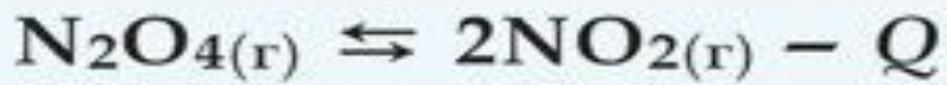
Увеличение концентрации исходных веществ и удаление продуктов из сферы реакции смещают равновесие в сторону прямой реакции.

Катализаторы не влияют на положение равновесия.

Рассмотрим применение принципа Ле Шателье к различным типам воздействия:

- **1. Увеличение концентрации** исходных веществ и удаление продуктов из сферы реакции смещает равновесие в сторону прямой реакции.
- **2. Увеличение давления** (для газов) смещает равновесие в сторону реакции, ведущей к уменьшению объема (т. е. к образованию меньшего числа молей газообразных веществ).
- **3. Увеличение температуры** смещает положение равновесия в сторону эндотермической реакции (т. е. в сторону реакции, протекающей с поглощением теплоты, $\Delta H > 0$), а уменьшение температуры – в сторону экзотермической реакции ($\Delta H < 0$).
- **4. Катализаторы** не влияют на положение равновесия, способствуют более быстрому его достижению.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

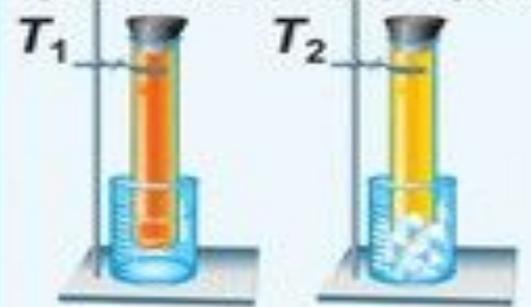


УСТАНОВЛЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ



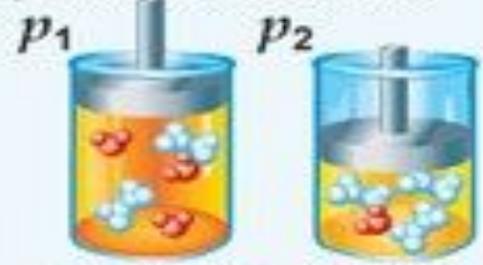
ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

а) влияние температуры



$T_1 > T_2$

б) влияние давления



$p_1 < p_2$

Список используемых источников

- Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов/Под ред. А.И. Ермакова. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с..
- Коровин Н.В. Общая химия: Учеб. для технических направ. и спец. вузов/Н.В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2007. – 557 с.
- Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: Учебное пособие для вузов/Под ред. В.А. Рабиновича и Х.М.Рубиновой –М.: Интеграл-Пресс, 2006. – 240 с.
- Задачи и упражнения по общей химии: Учеб. пособие./ Под ред Н.В.Коровина- М.: Высш.шк., 2006ж. – 255 с.
- Дрововозова.Т.И.,Сербиновская Н.М., Горобцова О.Н. Пособие репетитор по химии, Москва-Ростов-н/Д: Издательский центр «МарТ», 2003. – 368с.
- Горбунов А.И., Гуров А.А., Филиппов Г.Г., Шаповал В.Н. Теоретические основы общей химии, М.:Издательство МГТУ им.Н.Э.Баумана, 2001.720 с.
- Денисов В.В., Дрововозова.Т.И., Лозановская И.Н., Луганская И.А., Хорунжий Б.И. Химия, Москва-Ростов-н/Д: Издательский центр «МарТ», 2003. – 464 с.

- **Скорость химической реакции не зависит от:**
- а) концентрации реагирующих веществ;
- б) температуры ;
- в) концентрации продуктов реакции ;
- г) наличия катализатора?

■ Какой из законов является основополагающим в области химической кинетики:

- а) закон постоянства состава;
- б) закон объемных отношений;
- в) закон сохранения энергии;
- г) закон действующих масс.

- На состояние химического равновесия, как правило, не влияет:
-
- а) изменение давления;
- б) изменение температуры;
- в) использование избытка реагентов;
- г) применение катализатора

На сколько градусов надо повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 625 раз при температурном коэффициенте скорости реакции, равном 5:

- **а) 10; б) 25; в) 40; г) 125?**

- **В каком случае система приходит в состояние химического равновесия:**
- а) при оптимальном давлении в системе;
- б) в процессе синтеза сложных веществ из простых;
- в) при равенстве скорости прямой и обратной реакции;
- г) при растворении осадков.

- Чем объясняется повышение скорости реакции при введении в систему катализатора:
- а) уменьшением энергии активации;
- б) увеличением средней кинетической энергии молекул;
- в) возрастанием числа столкновений;
- г) ростом числа активных молекул?

- Назовите вещества, снижающие скорость химической реакции:
- а) катализаторы;
- б) окислители;
- в) ингибиторы;
- г) красители.

- **Чем определяется скорость химической реакции:**
- а) изменением количества вещества;
- б) массой вещества;
- в) химическим составом вещества;
- г) пространственной структурой молекулы.