

ЛЕКЦИЯ № 9

Химическая кинетика

Термодинамика определяет состояние системы и возможность – невозможность протекания реакции. В случае возможности $\Delta G < 0$, но это не означает. Что начнется реакция сразу после смешения реагентов

идёт при $t_{\text{ком}}$ $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$, $\Delta G^{\circ}_{298} = -150$ кДж

идёт только при $t = 700^{\circ}\text{C}$ (взрыв) $2\text{H}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$, $\Delta G^{\circ}_{298} = -456,5$ кДж

Химическая кинетика – это наука, изучающая скорость и механизм химических превращений. Макрокинетика, элементарные стадии, формальная кинетика (черный ящик), моделирование, технологические процессы.

9.1 Скорость химической реакции

Гомогенные и гетерогенные химические реакции. **Скорость химической реакции** – это изменение концентрации одного из участников реакции. Исходные и конечные продукты. [моль/м³*с]

$\vartheta_{\text{хр}}$ ~окраска, электропроводность, давление, объем, pH

Средняя
$$\bar{v} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$
, (- исходного вещества), (+ конечного вещества)

Мгновенная: $\vartheta_{\text{хр}} = \pm \frac{dc}{dt}$

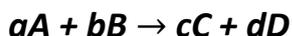
$$\vartheta = tq \alpha$$

Гетерогенная система $\vartheta_{\text{хр}} = \pm \frac{dc}{dt} * S_{\text{уд}}$

типичная зависимость

9.2. Зависимость скорости реакции от концентрации

Причина реакции – столкновение ε (частота), ν - число столкновений \sim исх.конц.



$$V_{\text{пр}} = K \cdot C_A^a \cdot C_B^b \text{ закон действующих масс (для необр. процессов)}$$

K - константа скорости. $C_A = C_B = 1$; $V_{\text{хр}} = K_{\text{хр}}$

Обратимые химические реакции:

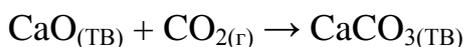
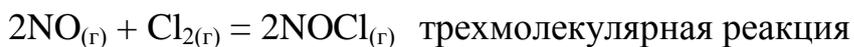


9.3 Молекулярность реакции

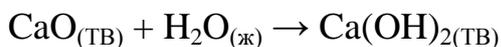
Элементарный акт – соударения – 1,2,3, с ε (молекулы)

$$\text{ЗДМ (Гульберг и Вааге), } V_{\text{хр}} = K_{\text{хр}} \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

Показатель в ЗДМ – молекулярность по соответствующему компоненту, сумма показателей – молекулярность реакции ($a + b$). Моно-, би-, тримолекулярные реакции. Если в реакции участвуют твердые или жидкие вещества (не растворы). То их концентрации в уравнении принимаются равными 1.



$$V_{\text{хр}} = K \cdot C_{\text{CO}_2}$$



$$V_{\text{хр}} = K_{\text{хр}}$$

9.4. Порядок химической реакции

В кинетике химических реакций существует понятие – порядок реакции: показатель степени в уравнении химической реакции – порядок

химической реакции по соответствующему компоненту = сумме показателей степеней при концентрациях в уравнении скорости химических реакций.

Показатели степеней определяются экспериментально.

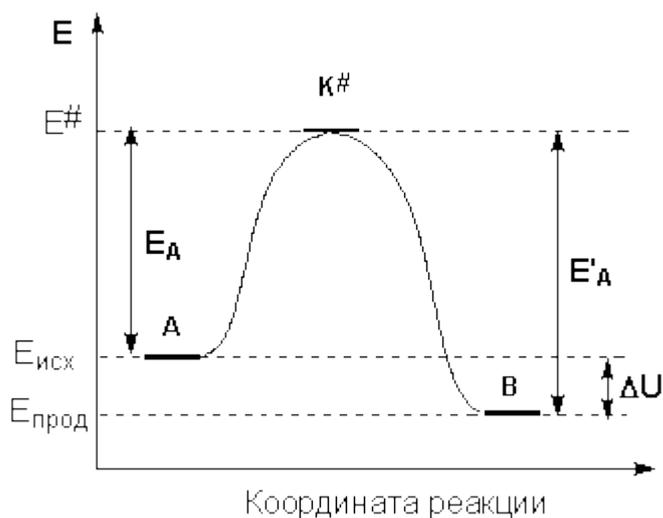
$$V_{\text{хр}} = k * C^0; \quad V_{\text{хр}} = k * C^1; \quad V_{\text{хр}} = k * C_1 * C_2; \quad V_{\text{хр}} = k * C^3$$

9.5. Зависимость скорости химической реакции от температуры

Обычно используют $k_{\text{хр}}$:

$$k = k_0 e(-E_a/RT) \text{ – уравнение Аррениуса}$$

k_0 – предэкспоненциальный множитель – смысл частоты столкновений, E_a – энергия активации



$$V = V_0 e(-E_a/RT)$$

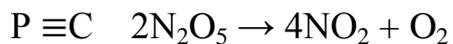
$$\ln V = \ln V_0 - E_a/RT$$

$$\lg V = \lg V_0 - E_a/2,3RT \quad (y = ax + b).$$

Для T_1 и T_2 :

$$E_a = \frac{2,3RT_1T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}$$

Уравнение Вант – Гоффа - $V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$, $\gamma = 2$ до 4



Реакция первого порядка, как изменится V_{xp} при $\uparrow P$ в 5 раз.

$$V_1 = k C_{N_2O_5} \quad V_2 = k C_{N_2O_5}, \quad \frac{V_2}{V_1} = 5$$

Катализ

Катализатор

1. Кат – уменьшает E_a
2. Кат – не измен. ΔH , ΔG , ΔU , ΔS_{xp}
3. Кат- изменяет путь реакции
4. Кат – не изменяет равновесие, но ускоряет достижение равновесия.

Гетерогенный, гомогенный. Промоторы, ингибиторы, яды.

Вибронная теория Берсукера, Смолуковского

Энтропия активации

$$\Delta S_{\text{акт}} = R \ln \frac{\text{число благопр.способов ориентации}}{\text{общее число возм.способов ориентации}}$$

$$K = Z e^{-E/RT} e^{\Delta S/R}$$

ЛЕКЦИЯ №10

Дисперсные системы, классификация, концентрация растворов

10.1. Основные характеристики.

Если в каком-нибудь веществе распределено в виде мелких частиц другое вещество, то такая система называется дисперсной системой (ДС).

В зависимости от агрегатных состояний диспергированного вещества и дисперсной фазы (ДФ) различают 9 видов ДС: г – ж; г – ТВ; ж – ж; и др.

В химии: г – ж; тв – ж.

1. Взвеси – диаметр частиц $10^{-3} - 10^{-5}$ см, грубодисперсные порошки, неустойчивы, время жизни.

2. Коллоиды – диаметр частиц $10^{-5} - 10^{-7}$ см, эффект Тиндаля, время жизни.

3. Истинные растворы – диаметр частиц $10^{-7} - 10^{-9}$ см, дисперсность на атомно-молекулярном уровне, время жизни,

Разрушить можно испарением растворителя или осаждением растворенного вещества, гомогенная система (озеро Шира, Дистлер – флуктуационные процессы).

Растворитель – вещество, не меняющее свое агрегатное состояние при образовании раствора, а при одинаковом агрегатном состоянии то вещество, которого больше.

Растворы: твердые, жидкие, газообразные, электролиты и неэлектролиты, водные, аммиачные, ацетоновые, ненасыщенные, насыщенные, перенасыщенные, разбавленные, концентрированные.

Физико-химическая теория растворов: Менделеев Д.И., Каблуков И.А., Мищенко К.П., и др. Впервые химические процессы при образовании растворов изучены Менделеевым Д.И. (сольветы, гидраты). H_2SO_4 , C_2H_5OH

$Cu^{2+} \rightarrow Cu^{2+} \cdot nH_2O$, азеотропные смеси

10.2. Способы выражения концентрации растворов

Концентрация раствора – содержание растворенного вещества в единице массы или объема раствора или растворителя.

1. Массовая доля (процентная концентрация) (w) – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора (% , доля от 1).

$$w = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{в-ва}} + m_{\text{р-ренного в-ва}}} * 100\%$$

2. Мольная доля (χ) – отношение количества вещества одного растворенного компонента раствора к общему количеству вещества всех компонентов.

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum n_i}; \quad \sum n_i = n_1 + n_2 + \dots + n_i; \quad \sum \chi_i = \chi_1 + \chi_2 + \dots = 1$$

$$\chi_1 = \frac{n_1}{M_1} / \left(\frac{n_1}{M_1} + \frac{100-n_1}{M_2} \right), \text{ где } 100 - n_1 - \text{массовая доля воды}$$

3. Молярная концентрация или молярность (C_m , M) – число молей вещества в 1 л раствора (моль/л).

4. Молярная концентрация эквивалента или нормальность ($C_{\text{эк}}$, N) – количество (моль) эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора (моль-экв/л)

5. Титр (Т) – масса растворенного вещества в 1 мл раствора (г/мл). $T = \frac{N M_{\text{экв}}}{1000}$

6. Моляльная концентрация или моляльность (C_m) – количество вещества в 1000 г чистого растворителя (моль/кг)