

«Химическое равновесие. Химическая кинетика»

Лекция № 6

Дисциплина «Химия 1.2.»

для студентов очного отделения

Лектор: к.т.н.,

Мачехина Ксения Игоревна

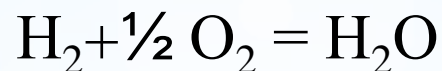
* План лекции

1. Состояние равновесия
2. Принцип Ле Шателье
3. Основные понятия
4. Скорость химической реакции
5. Влияние концентрации реагента на скорость реакции
6. Влияние температуры на скорость реакции
7. Явление катализа

1. Состояние равновесия

Химические реакции:

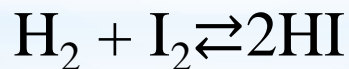
- **практически необратимыми**



- **совершенно необратимыми**



- **обратимыми**



1. Состояние равновесия

Обратимые химические реакции - это реакции, протекающие одновременно в двух направлениях.

1. Состояние равновесия

Химическим равновесием называют не изменяющееся во времени ($P, V, T = \text{const}$) состояние системы, содержащей вещества, способные к взаимодействию.

Истинное (устойчивое, термодинамическое) равновесие
(3 признака)

Кажущееся (метастабильное, заторможенное) равновесие -
выполняется только **1 признак** – неизменность во времени.

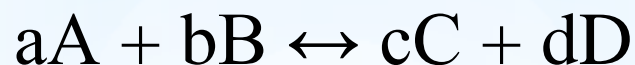
1. Состояние равновесия

В 1864 году (К. Гульдберг и П. Вааге) сформулировали

закон действующих масс (ЗДМ):

«При T и $P = \text{const}$ отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, = стехиом-ким коэффициентам, к произведению равновесных концентраций реагентов в степенях, = стехиом-ким коэфф-там, является постоянной величиной, называемой **константой равновесия**».

1. Состояние равновесия



$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

где $[A]$, $[B]$ и т. д. – равновесные концентрации веществ (моль/л);

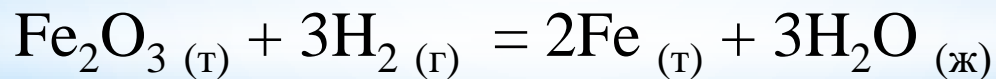
P_A , P_B и т.д... – парциальные давления газов

1. Состояние равновесия

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

где Δn – изменение числа моль газов в результате реакции.

В **ЗДМ** включаются только концентрации р-ров, газов (давления газов); конденсированные вещества в собственной фазе ($\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$, $\text{KCl}_{\text{т}}$ и т.п.) в формулу **не включаются**.



$$K_c = \frac{1}{[\text{H}_2]^3}$$

1. Состояние равновесия

Соотношение, которое связывает энергию Гиббса с константой равновесия - это уравнение Вант-Гоффа.

$$K = e^{-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$$

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K$$

2. Принцип Ле Шателье

«Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, подействовать извне, то равновесие смещается в сторону уменьшения произведенного воздействия»

2. Принцип Ле Шателье

Влияние температуры: при $\uparrow T$ равновесие хим-ой реакции смещается в сторону **эндотермической** реакции.

Влияние давление (для газофазных реакций): при $\uparrow P$ равновесие хим-ой реакции смещается в сторону **уменьшения объема**.

Влияние концентрации: при \uparrow [реагенты] равновесие хим-ой реакции смещается в сторону образования продуктов и наоборот.

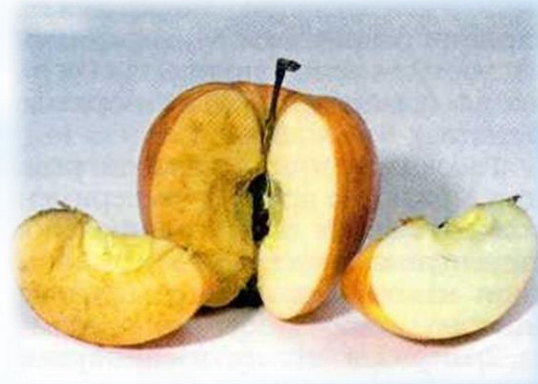
Цель изучения химической кинетики

Ответить на два вопроса:

1. Какова скорость химической реакции?
2. Каков механизм протекания химической реакции?



Можем предсказывать закономерности протекания реакций и управлять процессами.



3. Основные понятия

***Химическая кинетика** - раздел химии, изучающий скорость и механизмы химических реакций

Процессы по фазовому составу:

Гомогенные – протекающие по всему объему реагирующих веществ.

Гетерогенные – протекающие на границе раздела фаз.

Топохимические – протекающие с изменением структуры реагирующих твердых веществ.

3. Основные понятия

Механизм реакции – это последовательность протекания элементарных стадий

Элементарная стадия – это единичный акт образования или разрыва химической связи

Химические реакции (по механизму)

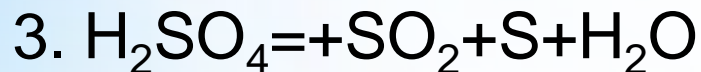
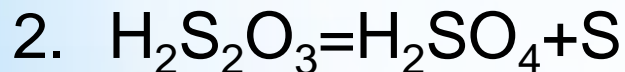
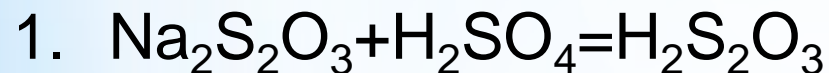
Простые - одна элементарная стадия

Сложные - несколько стадий

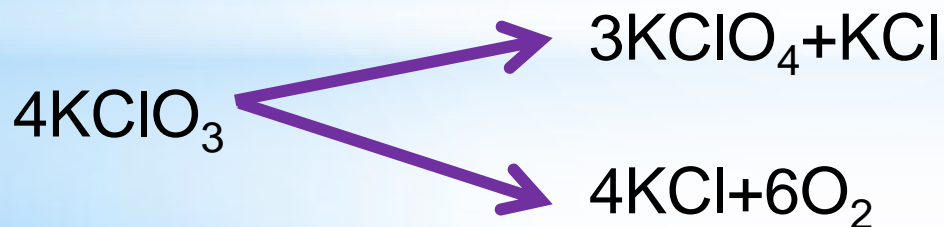
3. Основные понятия

Сложные реакции делятся по механизму:

- **Последовательные:**



- **Параллельные:**



3. Основные понятия

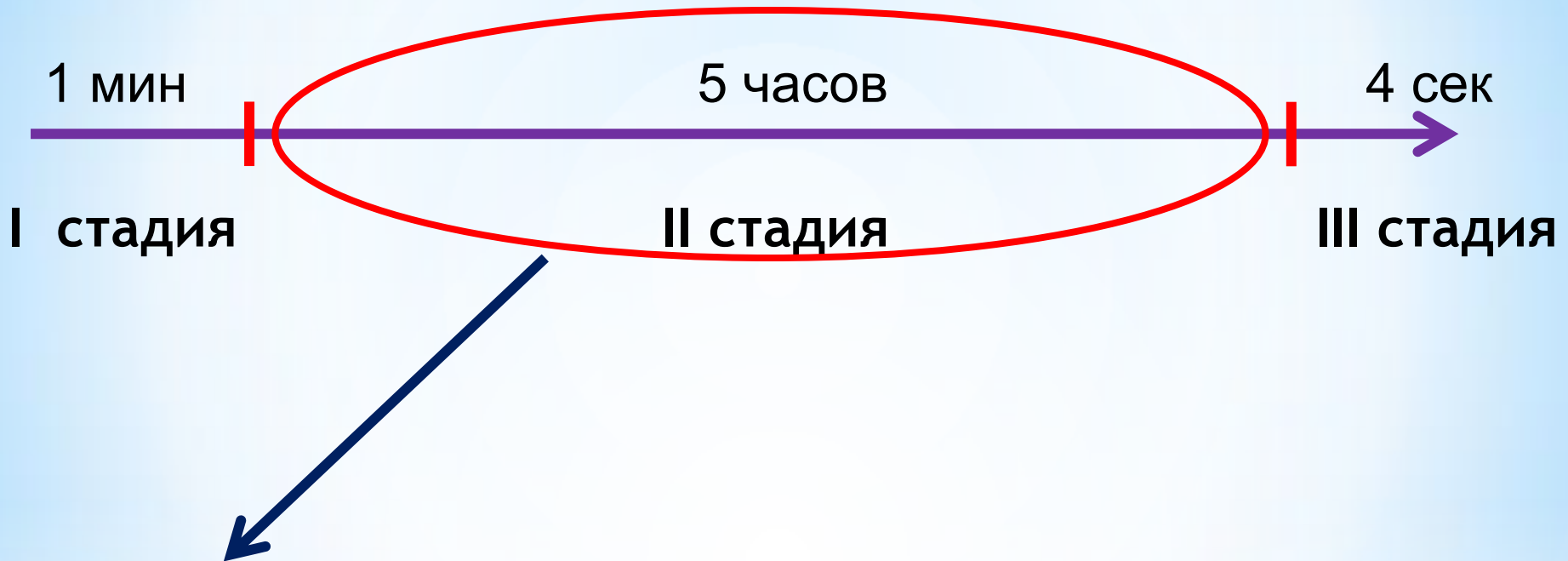
Молекулярность – это число частиц, участвуют в элементарном акте химического взаимодействия.

Мономолекулярные: $A \rightarrow B$

Бимолекулярные: $A + B \rightarrow C$

Тримолекулярные: $2A + B \rightarrow D$

3. Основные понятия

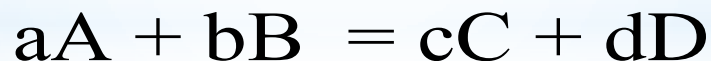


Лимитирующая стадия – это самая медленная стадия, определяющая скорость всего процесса.

Что такое **скорость**?

Что такое **скорость**
химической реакции?

4. Скорость химической реакции



$$V_t = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt}$$

4. Скорость химической реакции (СХР)

Скорость химической реакции ($V_{x.p}$) – это число элементарных актов взаимодействия, происходящих в единицу времени в **единице объема для гомогенных реакций** или на единице поверхности раздела фаз для гетерогенных реакций.

$$V_{\text{ГОМ}} = \frac{\Delta n}{V\Delta t} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad \text{и} \quad V_{\text{ГЕТ}} = \frac{\Delta n}{S\Delta t}$$

4. Скорость химической реакции

Факторы, влияющие на СХР:

1. природа реагирующих веществ;
2. концентрация реаг. в-в;
3. T ;
4. P (для газофазных р-ий);
5. площадь реакционной поверхности (для гетерогенных реакций);
6. катализаторы или ингибиторы.

4. Скорость химической реакции

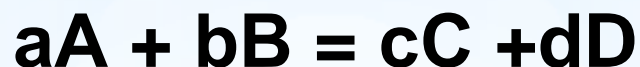
1867 г. Гульдберг и Вааге

Закон действующих масс

СХР прямо пропорциональна произведению конц. реагентов в степенях = стехиом-ким коэфф. (для простых р-ций) и некоторым числам – для сложных р-ций.

5. Влияние концентрации реагента на схр

Для **простой** реакции:



Математическое выражение ЗДМ
(**кинетическое** уравнение):

$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

V – схр,

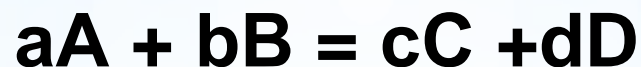
k – константа схр,

C_A и C_B – молярные конц-ции реаг-в,

a и b – кинетический порядок реакции по веществу A и B
(молекулярность)

5. Влияние концентрации реагента на сгр

Для **сложной** реакции:



Математическое выражение ЗДМ (кинетическое ур-ие):

$$V = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta$$

α и β – частные порядки, которые определяются опытным путем

5. Влияние концентрации реагента на сгр

Константа скорости (к)

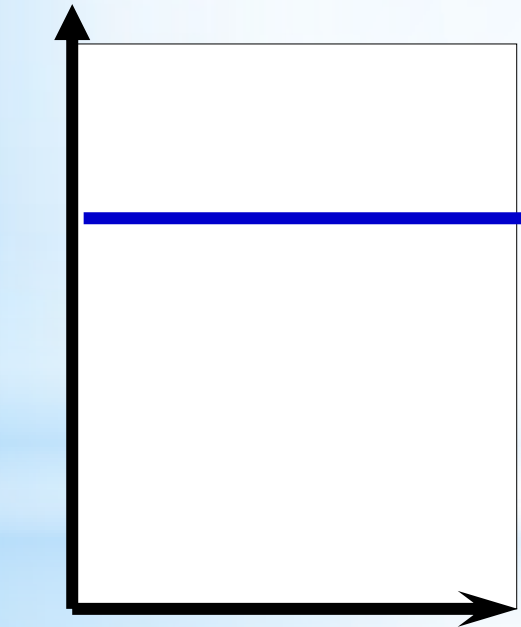
Физический смысл к – это скорость реакции, при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л.

Константа скорости (к) **не зависит** от концентраций реагентов, **но зависит** от природы реагентов, Т, катализатора.

5. Влияние концентрации реагента на с_{хр}

Графическое определение n

v 1) n=0

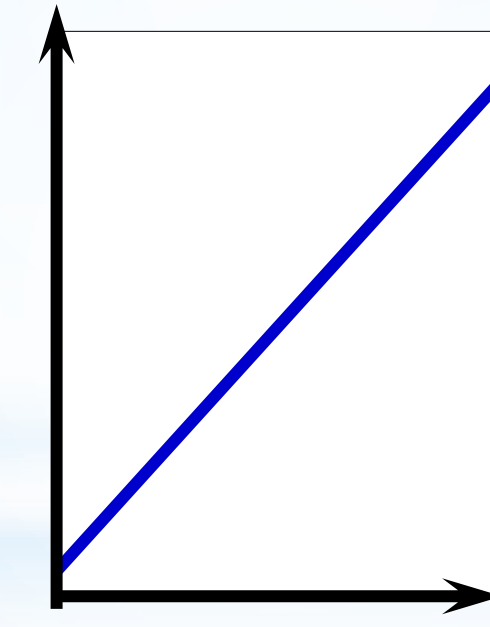


0

C

$$V=k \cdot C^0$$

v 2) n=1

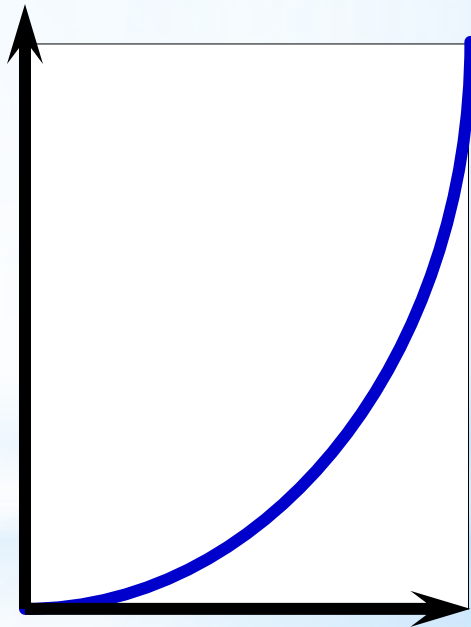


0

C

$$V=k \cdot C^1$$

v 3) n>1

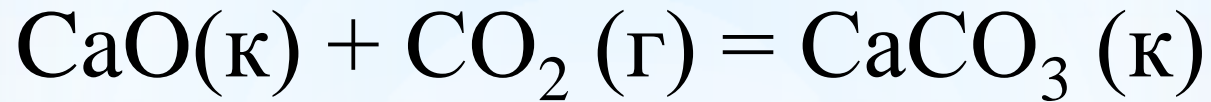


0

C

$$V=k \cdot C^2$$

5. Влияние концентрации реагента на сгр



$$V = kC_{\text{CO}_2}^{\alpha}$$

Если в реакции участвуют **твердые** или **жидкие вещества** (**не растворы**), то их концентрация в кинетическом уравнении **НЕ УЧИТЫВАЕТСЯ**

6. Влияние температуры на сгр

Правило Вант-Гоффа: при увеличении температуры на 10 градусов скорость простой реакции возрастает в 2-4 раза.

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}$$

γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа.

6. Влияние температуры на схр

Теория активации Аррениуса

Для протекания реакции необходимо:

- 1) столкновение молекул
- 2) наличие у молекул достаточной энергии
- 3) благоприятная ориентация молекул

6. Влияние температуры на схр

Уравнение Аррениуса

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от T , учитывает число столкновений молекул.

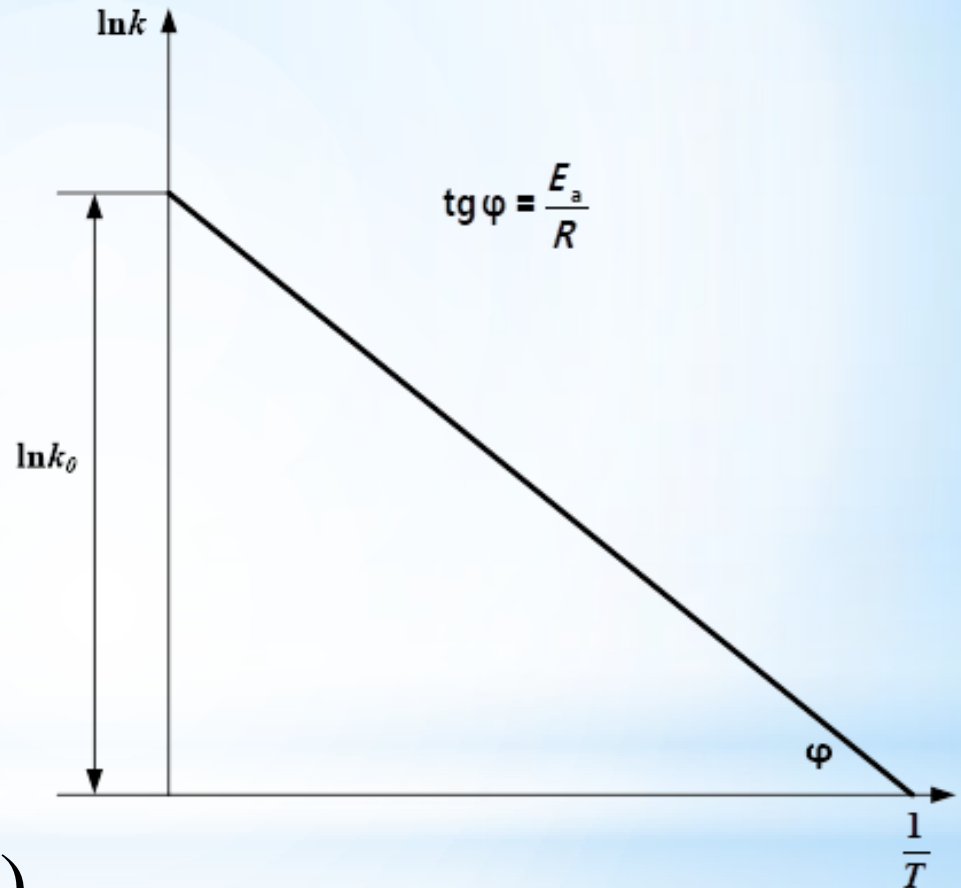
Энергия активации (E_a) – это избыточная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы между ними произошло взаимодействие. **[кДж/моль]**

6. Влияние температуры на с_{хр}

$$1. k_1 = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$$

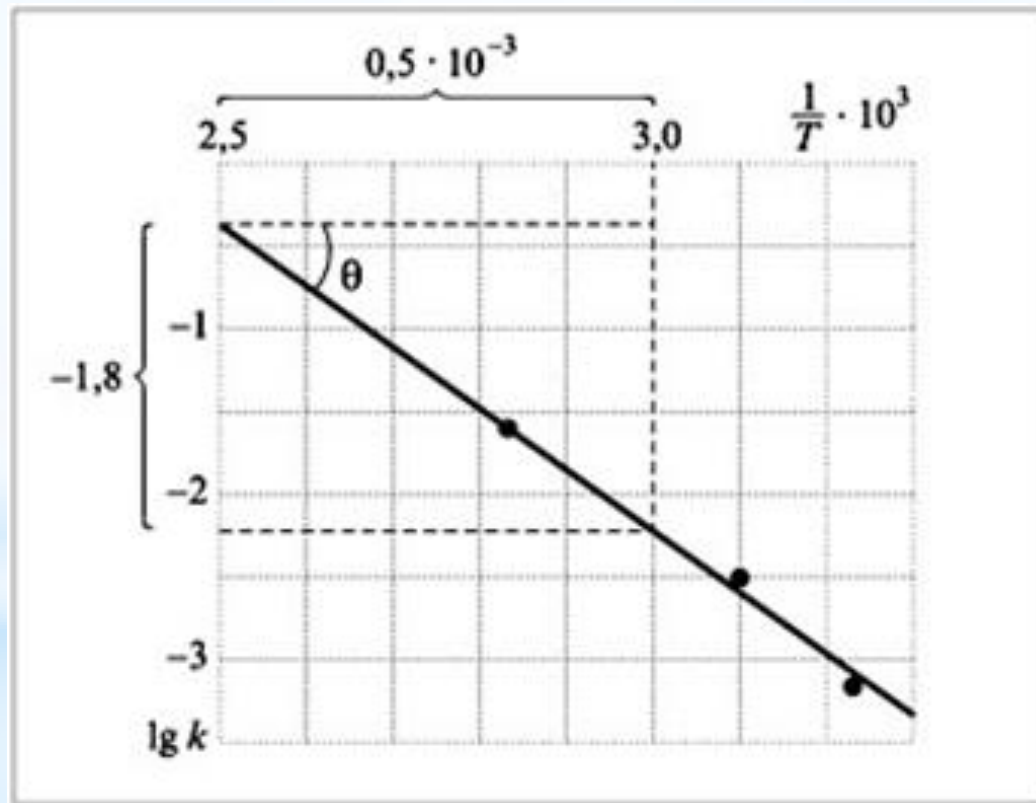
$$2. \ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$3. \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}$$



6. Влияние температуры на с_{хр}

Тангенс угла наклона рассчитывается как отношение катета противолежащего к катету прилежащему в единицах, отложенных на графике



7. Явление катализа

Катализ – это явление изменения СХР при участии катализатора.

Катализаторы – это вещества, которые многократно участвуют в промежуточных стадиях реакции, но выходят из нее химически неизменными

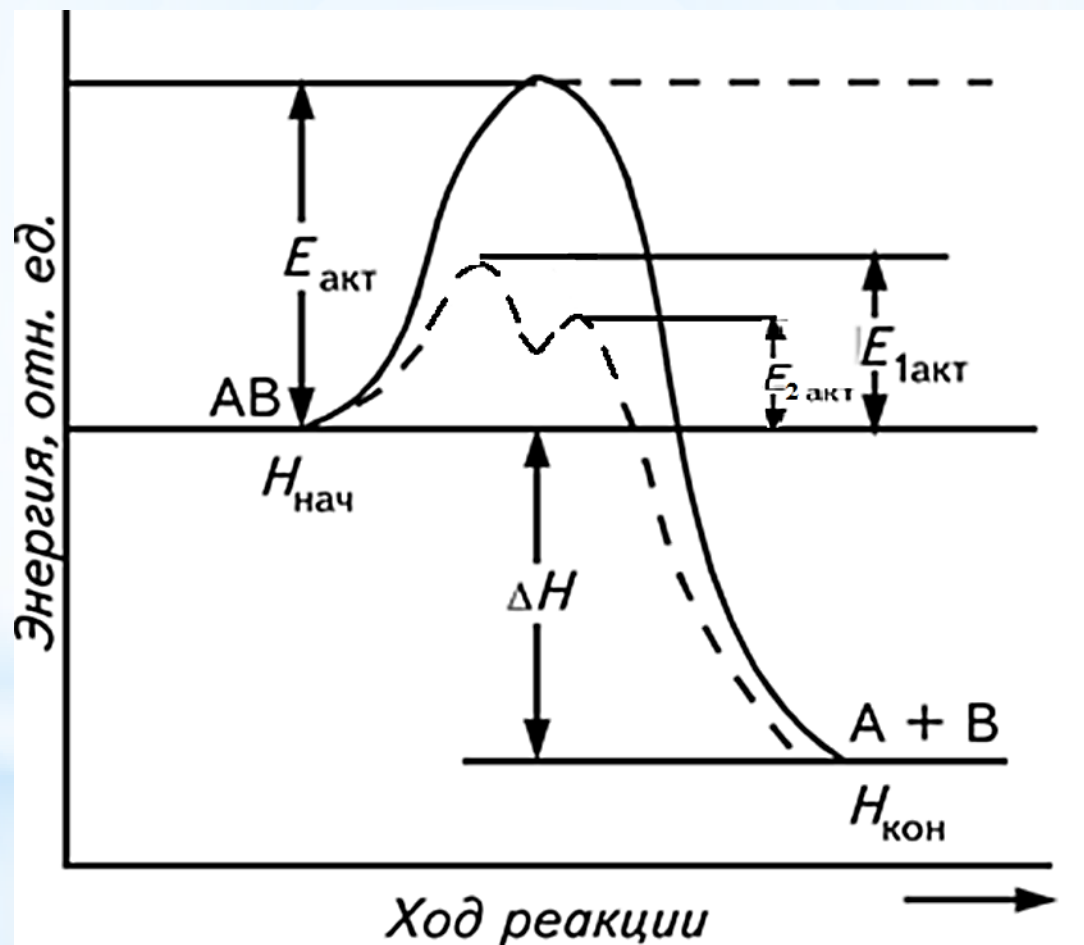
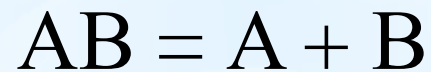
7. Явление катализа

Гомогенный катализ - катализатор и реагенты находятся в одной фазе.

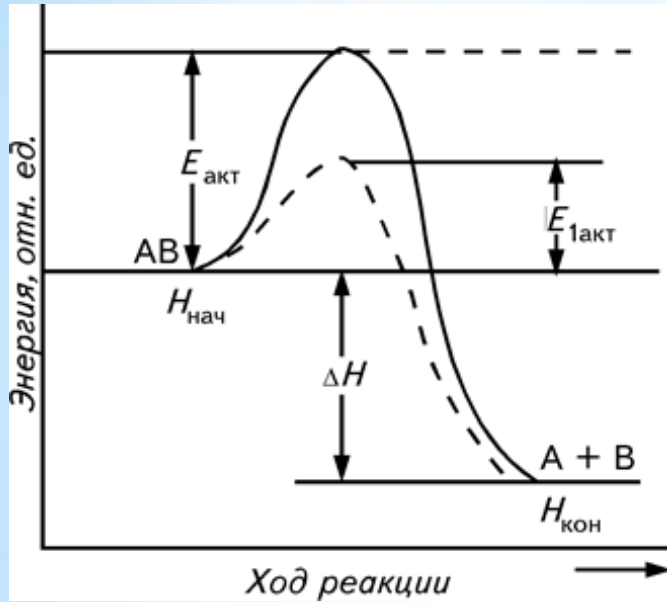
Гетерогенный катализ - кат-р и реагенты находятся в разных фазах



7. Явление катализа



7. Явление катализа



$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a - E_a^1}{R \cdot T}$$

E_a – энергия активации (без катализатора),
 E_a^1 – энергия активации (с катализатором).

$$\frac{V_K}{V} \approx e^{\Delta E_K / RT}$$

Заключение

- 1. Рассмотрев кинетику**, того или иного процесса мы можем прогнозировать скорость процесса.
- 2. Определив значение энергии активации**, мы можем влиять на скорость процесса изменяя, например температуру.

«Химическое равновесие. Химическая кинетика»

Лектор: к.т.н., Мачехина Ксения Игоревна

<http://portal.tpu.ru/SHARED/m/MACHEKHINAKSU>

Email: machekhinaKsu@tpu.ru

Научный парк ТПУ ауд. 308